

ISSN 2782-1900



ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ

ШАГ
ЗА
ШАГОМ



ТОМ 6
ВЫПУСК

1

2025

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 6
Выпуск 1**

Ярославль 2025

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

«ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:

Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

Заместитель главного редактора:

И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Ответственный секретарь:

Ж.В. ЧИРКОВА (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Редакционная коллегия:

А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск)

Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва)

Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново)

Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.А. ИЛЫН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль),

М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль)

Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь)

Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново).

А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль)

В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново)

Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург)

П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль)

С.М. САФАРМАМАДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан)

М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль),

А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль)

С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

Редакторы:

Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова

Английский перевод:

Л.А. Тюкина

Компьютерная вёрстка:

А.С. Фролов

Корректор:

Е.С. Макарова

Учредитель и адрес редакции:

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»

150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88

http:

chemintech.ru

ISSN

2782-1900

Зарегистрирован:

ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020

Периодичность:

4 раза в год

Форма:

цифровое издание

Подписка и распространение:

свободный доступ

Представитель редакции:

Абрамов Игорь Геннадьевич

Телефон +7 (4852) 443547;

abramovig@ystu.ru

Представитель технической поддержки:

Фролов Александр Сергеевич

frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

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

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 6
Issue 1**

Yaroslavl 2025

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

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	Zh.V. CHIRKOVA (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Editorial Team:	A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk) N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow) N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl) M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo) A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.M. SAFARMAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan) M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
Editors:	E.S. Makarova, Zh.V. Chirkova
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	E.S. Makarova
Founder; editorial office address:	Yaroslavl State Technical University 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 8 *Роот Е.В., Кукушкин А.А., Волкова Д.С., Кучина К.Ю., Полиенко Т.В., Оберенко А.В.*
Свойства 4-нитрозопиразолов с перфторалкильным заместителем
- Бобоназарзода Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Гуриев М.О.,*
15 *Мираминзода Ф.*
Процессы комплексообразования Cu^{II} с имидазолом
- Бегунов Р.С., Савина Л.И., Астафьева Д.А.*
22 Внутримолекулярное аминирование орто-нитро-трет-анилинов как один из
путей синтеза конденсированных производных бензимидазола с узловым
атомом азота
- Пыкин А.Л., Борисова Н.Н., Жеребцов С.И.*
34 Влияние функционализации углеродных нанотрубок на прочностные свойства
нанокомпозитных криогелей на основе поливинилового спирта
- Мираминзода Ф., Рахимова М., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Дж.А.,*
42 *Бобоназарзода Г.Б.*
Влияние концентрации лимонной кислоты на ее диссоциированные и
недиссоциированные формы
- Зими́на Д.М., Трошин О.Ю., Созин А.Ю., Отопкова П.А., Потапов А.М.*
48 Получение высокочистого тетракис(трифторфосфин)никеля
- Ковалев Р.Ю.*
55 Влияние термоокисления электродного пека на изменения его состава и свойств
- Ситанов Д.В., Шабанова А.А., Прошян А.А., Мошин И.А.*
65 Мицеллярная экстракция меди с использованием поверхностно-активных
веществ (ПАВ)



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 74 *Root E.V., Kukushkin A.A., Volkova D.S., Kuchina K.Yu., Polienko T.V., Oberenko A.V.*
Properties of 4-nitrosopyrazoles with perfluoroalkyl substituent
- 81 *Bobonazarzoda G.B., Davlatshoeva J.A., Rakhimova M., Guriev M.O., Miraminzoda F.*
Complexation processes of Cu^{II} with imidazole
- Begunov R.S., Savina L.I., Astafieva D.A.*
- 88 Intramolecular amination of *ortho*-nitro-*tert*-anilines as a method for the synthesis of condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom
- Pykin A.L., Borisova N.N., Zherebtsov S.I.*
- 99 Effect of carbon nanotube functionalisation on the strength properties of nanocomposite cryogels based on polyvinyl alcohol
- Miraminzoda F., Rakhimova M., Faizullozoda E.F., Davlatshoeva J.A.,*
- 107 *Bobonazarzoda G.B.*
Effect of citric acid concentration on its dissociated and non-dissociated forms
- Zimina D.M., Troshin O.Yu., Sozin A.Yu., Otopkova P.A., Potapov A.M.*
- 112 Production of high-purity tetrakis(trifluorophosphine)nickel
- Kovalev R. Yu.*
- 119 Impact of thermo-oxidation of electrode furnace on changes in its composition and properties
- Sitanov D. V., Shabanova A. A., Proshyan A. A., Moshin I. A.*
- 142 Micellar extraction of copper using surface-active substances



Научная статья

УДК 547.775

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-8-14

СВОЙСТВА 4-НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

Е. В. Роот^{1,2}, А. А. Кукушкин³, Д. С. Волкова⁴, К. Ю. Кучина¹,
Т. В. Полиенко¹, А. В. Оберенко³

Евгений Владимирович Роот, к.х.н., заведующий кафедрой ОХТ; Алексей Александрович Кукушкин, к.х.н., доцент; Дарья Сергеевна Волкова, м.н.с., аспирант; Ксения Юрьевна Кучина, магистрант; Татьяна Викторовна Полиенко, магистрант; Андрей Витальевич Оберенко, к.х.н., доцент.

¹ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 660037, Россия, Красноярский край, г. Красноярск, просп. им. газеты "Красноярский рабочий", д. 31; ku4ina.ksusha@ya.ru, polienkot27@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого» Минздрав России, 660022, Россия, Красноярский край, г. Красноярск, ул. Партизана Железняка, д. 1; rootev@mail.ru

³ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», 660041, Россия, Красноярский край, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79; alekseykukushkin@bk.ru, aoberenko@sfu-kras.ru

⁴АНОО ВО «Университет «Сириус», Научный центр трансляционной медицины, 354349, Россия, Краснодарский край, федеральная территория «Сириус», Олимпийский проспект, д. 1; dasha_21_dasha@mail.ru

Ключевые слова:
нитрозосоединения;
константа
кислотности; ЯМР-
спектроскопия;
хромато-масс-
спектрометрия;
перфторалкильные
заместители

Аннотация. В работе исследуется строение и физико-химические свойства нитрозопиразолов с перфторалкильными заместителями. Особое внимание уделяется влиянию атомов фтора на физико-химические свойства соединений и их кислотность. Существование димера 4-нитрозопиразолов подтверждается ИК-спектроскопией. При установлении строения фрагментационных ионов масс-спектра было предположено, что распад соединений сопровождается азиридиновой перегруппировкой. Определение pK_a для синтезированных гидроксимино- β -дикетонов и нитрозопиразолов проводили спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность растворов определяли на спектрофотометре. Константу кислотности определяли графическим и аналитическим методами.

Для цитирования: Роот Е.В., Кукушкин А.А., Волкова Д.С., Кучина К.Ю., Полиенко Т.В., Оберенко А.В. Свойства 4-нитрозопиразолов с перфторалкильным заместителем // *От химии к технологиям шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 8-14. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Пиразол является одним из наиболее распространенных гетероциклических соединений и нашел свое применение в качестве противогрибкового средства в агропромышленности и модификатора различных материалов [1-3]. Наличие нитрозогруппы в такой молекуле позволяет получать различные органические вещества,

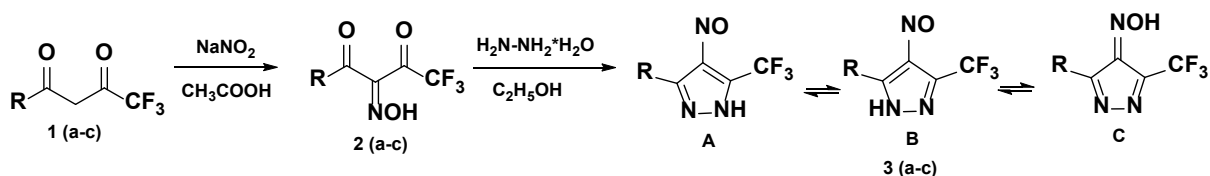


менять их функциональные группы, при этом изменяя биологическую активность [4-7]. По этой причине синтез и исследование свойств нитрозопиразолов с различными функциональными группами [8] является интересной задачей синтетической органической химии. Так, введение атомов фтора в боковую цепь замещенного нитрозопиразола часто используется для точного изменения физико-химических свойств таких соединений: изменение значений pK_a функциональных групп, повышение стабильности, эффективности и возможности селективного использования вещества [9, 10]. Все это связано с высокой прочностью связи C-F и ее полярностью.

Ранее нами были синтезированы 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1*H*-пиразол, 3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1*H*-пиразол, 3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1*H*-пиразол, строение которых не было доказано. Целью данной работы является доказательство строения и изучение свойств полученных ранее нитрозопиразолов с перфторалкильным заместителем. Одним из свойств, характеризующих меру химической активности соединения, является способность отдавать протон, имеющая количественное выражение через показатель кислотности (pK_a). В данной работе константу кислотности определяли графическим и аналитическим методами. Для доказательства строения синтезированных соединений были записаны спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК-спектры, хромато-масс-спектры, УФ-спектры и определена температура плавления полученных пиразолов.

Основная часть

Ранее нами нитрозированием β -дикетонов **1** (а-с) с последующей циклоконденсацией образующихся полифторированных оксимов **2** (а-с) впервые были получены нитрозопиразолы **3** (а-с) [11] (схема 1).



1, 2, 3 a – R = 2-тиенил, **b** – R = Ph, **c** – R = 2-нафтил

Схема 1. Нитрозирование полифторированных β -дикетонов

Полученные соединения **3** (а-с) представляют собой кристаллы зеленого и сине-зеленого цветов.

В УФ-спектрах синтезированных 4-нитрозопиразолов **3** (а-с) присутствуют полосы поглощения в области 713-716 нм, характерные для $n-\pi^*$ перехода нитрозогруппы.

Для соединений **3** (а-с) характерны три таутомерных формы А, В и С (схема 1). В то же время для гидроксиминового таутомера С возможна *E,Z*-изомерия (рис. 1).

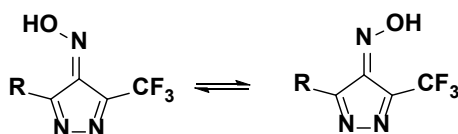


Рис. 1. *E,Z*-изомерия гидроксиминового таутомера С соединений **3** (а-с)



Существование димеров 4-нитропиразолов **3** (а-с) подтверждено ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах полученных соединений **3** (а-с) наблюдаются характеристические полосы поглощения нитрозогруппы для *цис*-димера в области 1414-1390 см^{-1} , а соответствующие полосы *транс*-формы при 1300-1250 см^{-1} отсутствуют. Гидроксиминовой группе соединений **3** (а-с) соответствуют пики 3512-3501 см^{-1} (NOH), 956-936 см^{-1} (N-O), в тоже время сигнал нитрозогруппы зафиксирован в области 1606-1601 см^{-1} , что также доказывает нахождение 4-нитропиразолов **3** в трех таутомерных формах (схема 1).

На спектрах, полученных методом LCMS, зарегистрированы пики m/z для соединения **3a** – 494.01, **3b** – 482.09, **3c** – 582.12 с интенсивностью 100%, соответствующие димерам полученных нитропиразолов (рис. 2).

Нахождение димера в форме (I) возможно из-за наличия неподеленной электронной пары на атоме азота нитрозогруппы соединений **3**. Однако температура проведения реакции (75 °C) мала для разрыва кратной связи N=N, обладающей энергией 420 кДж/моль. Также связи азот-кислород семиполярные, т.е. на каждый атом азота должен приходиться полный положительный заряд, поэтому образование кратной ковалентной связи маловероятно. Таким образом, структуре димера присвоена форма (II), представленная на рис. 2.

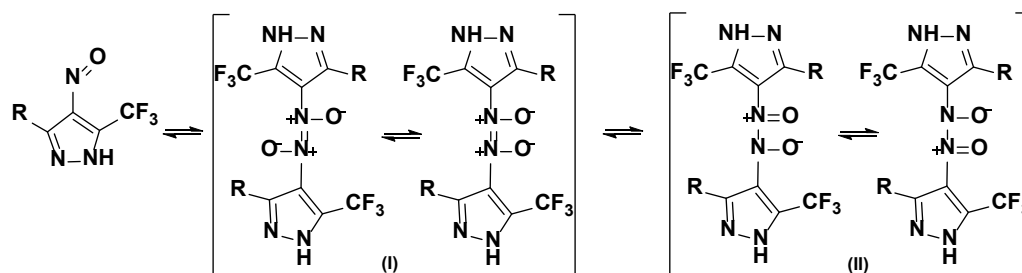


Рис. 2. Димеры полученных нитропиразолов **3**

При помощи ГХ-МС зарегистрированы молекулярные ионы всех синтезированных 4-нитропиразолов. На рис. 3 представлен предполагаемый фрагментационный распад соединений **3** (а, b), который может протекать по трем направлениям для каждого из указанных соединений.

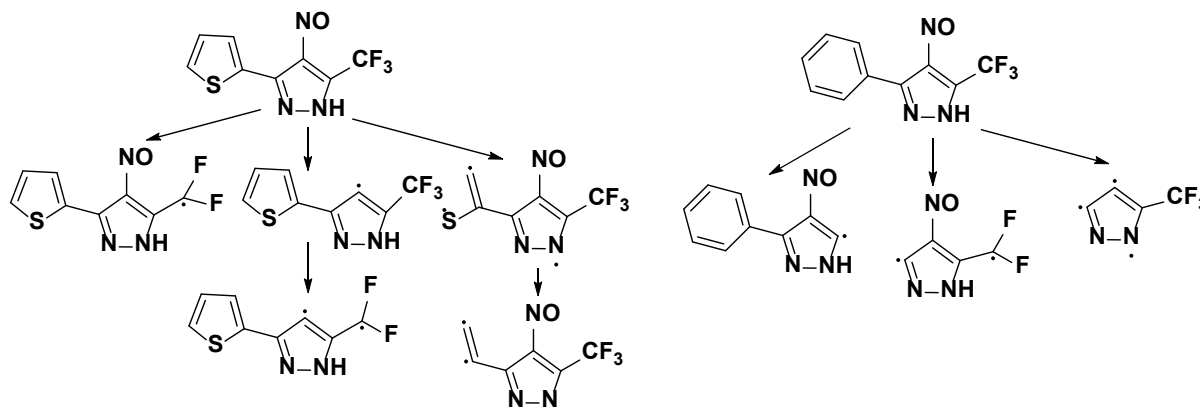


Рис. 3. Предполагаемый фрагментационный распад соединений **3** (а, b)



При установлении строения фрагментационных ионов было предположено, что распад соединений сопровождается азиридиновой перегруппировкой (рис. 4) [10].

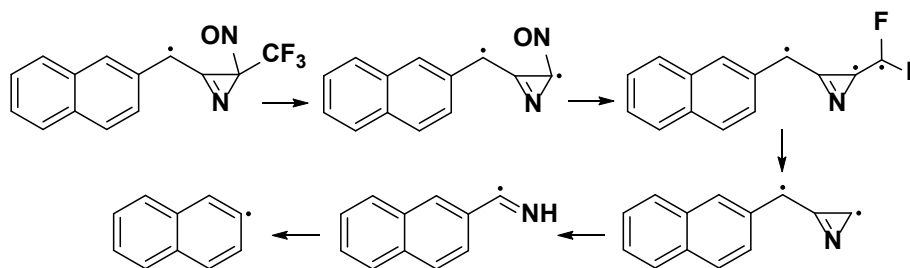


Рис. 4. Азиридиновая перегруппировка 3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразола **3c**

Для доказательства строения полученных веществ были записаны спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В ЯМР ^1H спектрах 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразола **3a**, 3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразола **3b**, 3(5)-(нафталин-2-ил)-4-нитрозо-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразола **3c** в области 7.03-8.83 м.д. зарегистрированы сигналы атомов водорода ароматических колец, которые относятся к тиенильной, фенильной и нафталиновой группам, соответственно. В более слабом поле в области от 8.83 м.д. до 15.15 м.д. были обнаружены сигналы атомов водорода пиразольного цикла. Теоретическое расположение сигналов протона соответствует полученным данным. Стоит отметить, что в каждом спектре было обнаружено 4-кратное увеличение количества протонов, что связано с возможностью кольчато-цепной таутомерии.

В ЯМР ^{13}C спектре синтезированных веществ **3 (a-c)** были обнаружены сигналы всех атомов углерода, находящихся в полученных молекулах органических соединений. Наибольшие химические сдвиги имеют пики, относящиеся к четвертичным атомам углерода.

Во всех ^1H - ^{13}C HSQC спектрах 4-нитрозопиразолов **3** присутствует 2 набора сигналов, отнесенных к оптическим изомерам соединений.

Для исследования свойств полученных соединений были определены их константы кислотности (pK_a).

Исследование кислотности для ряда синтезированных трифторсодержащих оксимов β -дикетонс **2** и 4-нитрозопиразолов **3** проводили спектрофотометрическим методом при $25 \pm 0,1$ °C в фосфатных буферных растворах для соединений **2** и в цитратных для структур **3** [12-15]. Оптическую плотность растворов определяли на спектрофотометре в интервале длин волн 320-510 нм. Рабочая концентрация спиртовых растворов исследуемых соединений 10^{-4} моль/л.

Для определения аналитических длин волн соединений **2** и **3** на спектрофотометре получали график зависимости оптической плотности (D) от длины волны (λ). После чего готовили серию буферных растворов, значение оптической плотности которых определяли по длине волны с $D_{\text{макс}}$ в 0.2N NaOH ($\lambda = 325$ нм).

Полученные pK_a соединений **2** и **3** приведены в табл. 1, в которую для сравнения включены следующие соединения: ацетилацетон, трифторацетилацетон, соединения **1 (a, b)**, незамещенный 1H-пиразол, 3,5-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол и 3-(нафталин-1-ил)-4-нитрозо-1H-пиразол [16-21].



Таблица 1. Константы кислотности

Соединение	R ¹	R ²	R ³	<i>pK_a</i>
Ацетилацетон	-	-	-	8.93
Трифторацетилацетон	-	-	CF ₃	6.79
1a	тиофен-2-ил	-	CF ₃	6.35±0.03
2a	тиофен-2-ил	NOH	CF ₃	5.61±0.05
1b	фенил	-	CF ₃	6.54
2b	фенил	NOH	CF ₃	5.61±0.03
2c	нафталин-2-ил	NOH	CF ₃	5.87±0.06
Пиразол	-	-	-	14.21
Диметилнитрозопиразол	CH ₃	NO	CH ₃	9.14
3a	тиофен-2-ил	NO	CF ₃	3.50±0.04
3b	фенил	NO	CF ₃	3.52±0.04
Нафталиннитрозопиразол	нафталин-1-ил	NO	-	8.41±0.01
3c	нафталин-2-ил	NO	CF ₃	3.74±0.04

В ходе эксперимента получали значения ионизационного отношения *I*, которые представляют собой отношения концентрации нитрозопиразолят-иона к концентрации недиссоциированной формы в зависимости от величин pH растворов. После этого рассчитывали значения *lgI* при каждом значении pH буферных растворов не менее 5-6 раз так, чтобы они перекрывали область, в которой нитрозопиразолы ионизированы наполовину.

На графике для 3-(тиофен-2-ил)-4-нитрозо-5-(трифторметил)-1*H*-пиразола зависимость *lgI* от pH оказалась линейной с тангенсом угла наклона прямой, близким к единице. Следовательно, мы наблюдаем процесс ионизации молекул, и этот процесс описывается уравнением: $lgI = pH - pK_a$.

Так как значение *pK_a* почти численно равно значению pH раствора, можно сделать вывод о присутствии протонированной и депротонированной форм соединений **2** и **3** в равных концентрациях.

Пиразол является амфотерным соединением, в котором атом N – центр основности, а NH-группа – кислотности. Однако, значение *pK_a* незамещенного пиразола составляет 14.21, что говорит о большей проявленности кислотных свойств. Итак, сравнивая значения *pK_a*, можно сделать вывод об увеличении кислотности соединений, содержащих фтор, по сравнению с их нефторированными аналогами. Так, например, введение трифторметильного заместителя в молекулу нафталиннитрозопиразола значительно снижает *pK_a* с 8.41 до 3.74. Введение гидроксиминогруппы в соединения **1 (a, b)** увеличивает кислотность структур **2 (a, b)** на ≈ 1 .

Заключение

Было изучено влияние перфторированного заместителя на константу кислотности соединений: введение в молекулу заместителя, содержащего фтор, повышает кислотность вещества. В результате исследований впервые установлено строение синтезированных соединений **3 (a-c)**, установлено наличие изомерных форм относительно нитрозогруппы и заместителей в 3 и 5 положениях.



Экспериментальная часть

Спектры ^1H , ^{13}C ЯМР и ^1H - ^{13}C HSQC зарегистрированы в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН на Фурье-спектрометре Bruker Avance III с частотой 600 МГц (150.9 МГц), оснащённом чувствительными гелиевыми зондами диаметром 5 мм и 1.7 мм. В качестве внутреннего стандарта применен ТМС.

Хромато-масс-спектры получены на приборах ISQ 7610 Single Quadrupole GC-MS и Shimadzu LC/MS-2020. В качестве подвижной фазы применяли метиловый спирт. Метод ионизации – электронный удар (EI).

ИК-спектры регистрировались на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801) «СИМЕКС» со спектральным диапазоном от 450 до 5700 cm^{-1} .

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре HELIOS OMEGA, оснащённом вольфрамово-галогенной лампой, в кварцевых кюветах диаметром 1 см при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для 200-400 нм и концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л для 400-800 нм в этаноле.

Температуры плавления определяли в открытых капиллярах на приборе ПТП (ТУ 25-11-1144-76).

Нитрозопиразолы с перфторалкильным заместителем **3 (a-c)** получены по методике [11].

Список источников

1. Ahlralia V.K., Sharma H.R., Tyaqi R. Synthesis and antimicrobial activities of some new 1-substituted 3-methyl-5-(2-naphthyl)-4-[p-(substituted sulphonyl)benzeneazo]pyrazoles. *Indian J. Chem.*, 1989, 20(34), 195-197.
2. Tang Y., He C., Shreeve J.M. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization. *J. Mater. Chem.*, 2017, 5(9), 4314-4319. DOI: 10.1039/c7ta00846e. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c7ta00846e>
3. Duan Y., Zhao Q., Yang Y., Zhang J., Tao X., Shen Y. Design and Synthesis of Novel Organic Luminescent Materials Based on Pyrazole Derivative. *J. Het. Chem.*, 2019, 56(4), 1464-1471. DOI: 10.1002/jhet.3343. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhet.3343> (дата обращения: 23.10.2024)
4. Naim M.J., Alam O., Nawaz F., Alam M.J., Alam P. Current status of pyrazole and its biological activities. *J. Pharm. BioAllied Sci.*, 2016, 8(1), DOI: 10.4103/0975-7406.171694. URL: https://journals.lww.com/jpbs/fulltext/2016/08010/current_status_of_pyrazole_and_its_biological.2.aspx (дата обращения: 23.10.2024)
5. Ebenezer O., Shapi M., Tuszyński J.A. A Review of the Recent Development in the Synthesis and Biological Evaluations of Pyrazole Derivatives. *Biomedicines*, 2022, 10(5), 1124. DOI: 10.3390/biomedicines10051124. URL: <https://www.mdpi.com/2227-9059/10/5/1124> (дата обращения: 23.10.2024)
6. Kabi A. K., Sravani S., Gujjarappa R., Garg A., Vodnala N., Tyagi U., Kaldhi D., Singh V., Gupta S. & Chandi C. Malakar. Overview on Biological Activities of Pyrazole Derivatives. In: Swain, B.P. (eds) Nanostructured Biomaterials. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Springer, Singapore, 2022, 229-306 p. DOI: 10.1007/978-981-16-8399-2_7.
7. Wang D., Fan L., Zheng C., Fang Z. Synthesis and anti-microbial activity of some new fluorinated 1H-pyrazoles. *J. Fluorine Chem.*, 2010, 131(5), 584-586. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2010.01.005.
8. Filyakova V.I., Boltacheva N.S., Slepukhin P.A., Charushin V.N. Efficient one-pot synthesis of 3-(polyfluoroalkyl)pyrazol-4-amines. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2023, 59(8), 546-553. DOI: 10.1007/s10593-023-03232-9.



9. Becerra D., Abonia R., Castillo J.C. Recent Applications of the Multicomponent Synthesis for Bioactive Pyrazole Derivatives. *Molecules*, 2022, 27(15), 4723. DOI: 10.3390/molecules27154723. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/15/4723> (дата обращения: 23.10.2024).
10. Karrouchi K., Radi S., Ramli Y., Taoufik J., Mabkhot Y. N., Al-Aizari F. A., Ansar M. Synthesis and Pharmacological Activities of Pyrazole Derivatives: A Review. *Molecules*, 2018, 23(1), 134. DOI: 10.3390/molecules23010134. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/23/1/134> (дата обращения: 23.10.2024).
11. Зырянов М.А., Медведев С.О., Кукушкин А.А., Пономарев И.С., Гаврилова Н.А., Волкова Д.С., Роот Е.В. Повышение эффективности использования биомассы дерева за счет придания специальных свойств. *Sib. Journal of Life Sciences and Agriculture*, 2023, 15(6), 180-196. <https://doi.org/10.12731/2658-6649-2023-15-6-965>. URL: <https://discover-journal.ru/jour/index.php/sjlsa/article/view/965> (дата обращения: 23.10.2024).
12. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964, 180 с.
13. Кукушкин А.А., Привалихин А.П., Роот Е.В., Слащинин Д.Г., Субоч Г.А., Товбис М.С. Кислотность перзамещенных пара-нитрозофенолов, содержащих пиридиновый заместитель. *Успех соврем. естествозн.*, 2017, (6), 18-22. URL: https://s.natural-sciences.ru/pdf/2017/2017_6.pdf (дата обращения: 23.10.2024).
14. Швабе К. Основы техники измерения рН. М.: Издательский центр «Издательство МГУ», 1962, 472 с.
15. Кукушкин А.А., Краснов П.О., Роот Е.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Связь между геометрическим строением и кислотными свойствами перзамещенных нитрозофенолов с пиридиновыми заместителями. *J. Sib. Fed. Univ.*, 2017, 10(4), 580-586. DOI: 10.17516/1998-2836-0050.
16. Фиалков Ю.А., Юфа П.А., Горюшко А.Г., Давиденко И.К., Ягупольский Л.М. *Ж. Орг. Хим.*, 1975, 11(4), 1066-1069.
17. Van Uitert L.G., Fernelius W.C., Douglas B.E. Studies on Coordination Compounds. III. The Chelating Tendencies of β -Diketones with the Chlorides of Copper (II), Nickel and Barium in Water — Dioxane Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75(2), 247-460.
18. Jones J. R., Patel S. P. An Anomalous Broensted relationship for β -diketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96(2), 574-575.
19. Jones J. R., Patel S. P. The acidities of weak acids. Part III. Some 3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 1975, 2(11), 1231-1234.
20. Бобров П.С., Андреева А.В., Косицына А.С., Слащинин Д.Г., Любяшкин А.В. Определение константы кислотности 3-метил-5-(1-нафтил)-4-нитрозо-1H-пиразола. Лесной и химический комплексы - проблемы и решения: Сборник материалов по итогам Всероссийской научно-практической конференции. Красноярск: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 2017, 431-433.
21. Заборцева Ю.А., Волкова Д.С., Роот Е.В. Спектрофотометрическое определение константы кислотности 3(5)-фенил-4-нитрозо-5(3)-пиридин-3-ил-1H-пиразола. Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Красноярск: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 2019, 427-428.

Поступила в редакцию 08.11.2024

Одобрена после рецензирования 06.02.2025

Принята к опубликованию 13.02.2025



Научная статья

УДК 541.49 + 547.781.1 + 546.56

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-15-21

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu^{II} С ИМИДАЗОЛОМ

Г.Б. Бобоназарзода¹, Дж.А. Давлатшоева², М. Рахимова², М.О. Гуриев³,
Ф. Мираминзода²

Гулрухсор Бобоназар Бобоназарзода к.х.н., ст.н.с., Джахонгул Асановна Давлатшоева к.х.н., доцент, заведующая кафедрой, Мубаширхон Рахимова д.х.н., профессор, профессор, Махмурод Отамуродович Гуриев соискатель, Фарида Мираминзода соискатель

¹Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, д. 17, eshova81@mail.ru

²Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, д. 17, kfk1964@mail.ru, tuboshira09@mail.ru, miraminzoda@mail.ru

³Таджикский государственный медицинский университет им. Авиценны, 734003 Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, д. 139

Ключевые слова:

комплексобразование,
окислительная
функция,
окислительный
потенциал

Аннотация.

Целью настоящей работы является исследование процесса комплексобразования в гетерогенной системе $\text{Cu}(0)$ - $\text{Cu}(\text{II})$ -имидазол-вода классическим методом окислительного потенциала Кларка-Никольского при температуре 288,15 К и ионной силе раствора 1,0 моль/л. Установлено, что в этой системе образуются следующие координационные соединения: $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{3+}$, $[\text{CuHL}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_3]^{3+}$. Процесс комплексобразования протекает в достаточно широком интервале рН от 1,0 до 10,5.

Для цитирования:

Бобоназарзода Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Гуриев М.О., Мираминзода Ф. Процессы комплексобразования Cu^{II} с имидазолом // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 15-21. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

В последние годы успешно развивается биокоординационная химия, которая изучает взаимодействие между биологически активными «металлами жизни» и не менее активными лигандами, например, аминокислотами и пептидами. Важными биологическими лигандами являются имидазол и его производные, играющие значительную биохимическую роль в системах, содержащих кольцо имидазола, и способные давать с ионами металлов устойчивые комплексные соединения [1-3]. Исходя из этого, перед нами стояла задача – исследовать процессы образования координационных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ с имидазолом.

Анализ данных литературы показывает, что сведений о полиядерных, смешанновалентных, гетеровалентных комплексах меди, включающих Cu^+ и Cu^{2+} в



водных растворах различных полидентатных лигандов не обнаружено. Образование таких соединений, по-видимому, возможно при высоких значениях pH, а также при условии совместного присутствия в реакционной среде ионов Cu^{2+} и Cu^+ . Заметим, что об изучении процесса комплексообразования Cu^{2+} в водных растворах имидазола методом окислительного потенциала сведения так же отсутствуют.

Известно [4], что соединения Cu(I) нерастворимы или малорастворимы в воде, а соединения Cu(II) , в общем, устойчивы. Соединения Cu(I) легко окисляются и разлагаются при небольшом нагревании или воздействии света на производные Cu(II) . В растворах между всеми возможными состояниями меди устанавливается равновесие. Например, при соприкосновении металлической меди с раствором устанавливается следующее равновесие:



здесь и далее: s – твердое состояние, l – жидкое, а st – раствор.

Константа равновесия реакции, протекающей по уравнению (1), в идеальном случае должна быть равна:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2} = 6.04 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (2)$$

Ионы Cu^+ имеют конфигурацию d^{10} , а Cu^{2+} – d^9 , поэтому согласно принятым представлениям [5], в водных растворах эти ионы существуют в виде аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Для Cu^+ характерны координационные числа 2 и 4, а Cu^{2+} – 4 и 6. Cu(II) может формировать как катионные, так и анионные координационные соединения.

Образование комплексных частиц в растворах обычно протекает ступенчато, постепенно молекулы воды в аквакомплексе замещаются на лиганд [6]. В аквакомплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, например, происходит быстрая внутримолекулярная трансформация тетрагональной структуры, все положения становятся эквивалентными, таким образом осуществляется быстрый обмен лигандов.

Основная часть

Нами изучена окислительно-восстановительная система $\text{Cu(0)}/\text{Cu(II)}$ методом окислительного потенциала [7, 8]. При этом на электроде устанавливается следующее равновесие:



В координационных соединениях гетероциклические структуры, содержащие имидазольное ядро, выступают в качестве лиганда. Рассмотрим молекулу имидазола (рис. 1).

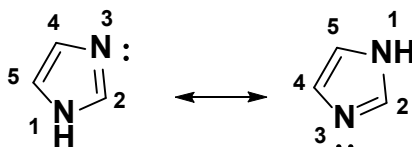


Рис. 1. Таутомерия имидазола



Его общая формула предполагает наличие в молекуле двух двойных связей и, вследствие этого, двух возможных структур. Две сопряженные двойные связи с четырьмя π -электронами дополняются неподеленной парой электронов первого атома азота, и возникает единая шести π -электронная ароматическая система. Имидазол может принимать участие в реакциях в виде нейтральной молекулы или катиона (аниона). Возможно образование комплексов либо за счет неподеленной пары азота (3), либо за счет π -дативного взаимодействия имидазольного кольца.

Кислотно-основное равновесие (рис. 2) нейтрального имидазола (II) в зависимости от природы растворителя и pH среды сдвигается в сторону сопряженного основания (I), либо в сторону сопряженной кислоты (III) или молекула остается нейтральной (II). Поэтому имидазол является очень сильным основанием, следовательно, очень слабой кислотой.

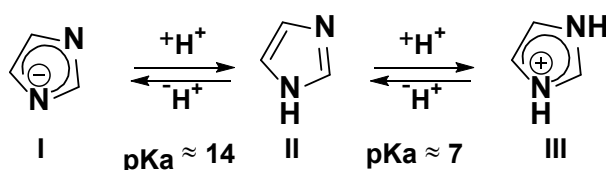


Рис. 2. Кислотно-основное равновесие имидазола

Неравномерное распределение электронной плотности в кольце имидазола дает возможность представлять большое число резонансных структур с различным распределением зарядов в нем.

В системе Cu(0)/Cu(II) гетерогенное взаимодействие компонентов окислительно-восстановительной системы представляется следующим выражением:



Для проведения эксперимента медный электрод предварительно амальгамируется. Растворимость меди в ртути при 288,15 К составляет $7,9 \cdot 10^{-3}$ атом.%. Энергия связи Cu-Cu близка к энергии связи Cu-Hg, медь не образует с ртутью прочных соединений. Поскольку энергия связей медь-ртуть и медь-медь имеют близкие значения, потенциал амальгмированного медного электрода мало отличается от потенциала чистого металла [7]. Реакцию амальгмированного медного электрода можно представить следующим образом:



Уравнение окислительного потенциала приобретает следующий вид:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}} = \varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^0 + \nu/2 \lg (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu(Hg)}}). \quad (6)$$

В разбавленных растворах это выражение приобретает вид:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}} = \varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^0 + \nu/2 \lg [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu(Hg)}]. \quad (7)$$

В самом общем случае окислительный потенциал зависит от концентрации комплексов и лиганда, активности ионов гидроксидов, воды, а также исходной концентрации ионов меди (II) в растворе и атомов меди на поверхности амальгамы. Окислительный потенциал при этих условиях зависит только от трех переменных, т.е.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}; \quad \text{pC}_{\text{H}_2\text{L}} = \lg C_{\text{H}_2\text{L}}; \quad \text{pC}_{\text{Cu(II)}} = \lg C_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (8)$$



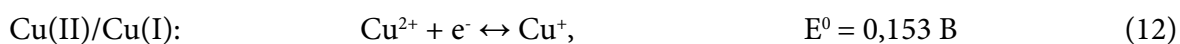
Зависимость окислительного потенциала от каждого из этих параметров при постоянстве всех остальных будет выражаться кривой, состоящей из линейных участков, соединенных плавными изгибами. На каждом линейном участке соответствующих кривых должно выполняться условие доминирования соответствующего комплексного соединения. По наклонам экспериментальных кривых можно определить общее количество координированных лигандов (L и OH^-) и ядерность комплексов.

Следует иметь в виду, что при выполнении экспериментов могут протекать такие процессы, как:

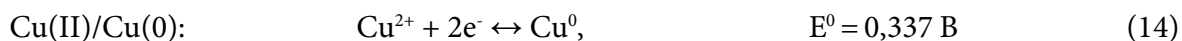


При этом реакции (9) и (10) идут только в кислой области растворов. Константа равновесия реакции (10) равна $6,04 \cdot 10^{-7}$ лишь в идеальном случае.

Таким образом, при использовании полуэлемента $Cu(II)/Cu(0)$ для потенциометрического изучения комплексообразования в водных растворах в широком интервале рН и концентраций компонентов в системе наряду с ионами $Cu(II)$ возможно появление некоторых количеств ионов $Cu(I)$. Это, по-видимому, будет влиять на течение процессов комплексообразования, а также на результаты оксидометрических измерений. Например, при введении в исследуемую среду медного амальгамированного электрода, в зависимости от условий эксперимента, возможно появление новых окислительно-восстановительных пар типа:



Существование окислительно-восстановительного равновесия (12) можно установить, если измерить потенциал на платиновом электроде. В результате возможной реализации электродной реакции (13), измеряемая величина окислительного потенциала на медном амальгамированном электроде будет значительно отличаться от значения равновесного электродного потенциала соответствующей электрохимической реакции:



Согласно теории метода окислительного потенциала, получены экспериментальные кривые зависимости, указанные выше. Сравнение наклонов экспериментальных кривых (математическая модель или матрица) (табл. 1) с частными производными уравнения окислительного потенциала (уравнение 15) позволило рассчитать численные значения базисных частиц g , s , l и k (количество атомов меди, ионов водорода, лиганда и гидроксильных групп в комплексе, соответственно), составить таблицу химической модели процессов образования комплексов $Cu(II)$ (табл. 2).

Общее уравнение окислительного потенциала φ для исследованной системы имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{1}{2} \vartheta \lg C_0 + \frac{1}{2} \vartheta \lg \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_{b-n} L^{n-}]^{\frac{1}{q}} h^{-\frac{k}{q}} [Cu^{(2)+}]^q, \quad (15)$$



где: φ^0 – стандартный окислительный потенциал, C_0 – концентрация Cu(II); $v = 2,303RT/F$; q – число атомов Cu(II) в координационном соединении (ядерность комплексного соединения), k – число протонированных групп лиганда, x – число групп L^b , y – число координированных гидроксильных групп, r – число координированных молекул воды, m – заряд координационного соединения Cu(II), l – число лиганда в комплексе, u – число координированных лигандов A , v – число координированных гидроксильных групп, w – число координированных молекул воды, n – заряд координационного соединения восстановленной формы металла. Активность воды для исследованных разбавленных растворов является величиной постоянной и принимается равной единице.

Величины r , m , u , n с другими параметрами связаны следующими соотношениями:

$$r = 6q - 2x - y; \quad m = (n +)q - x - y; \quad w = 6p - u - v; \quad n = 2p - u - v. \quad (16)$$

Установлено, что в исследованной системе образуются всего пять комплексов (табл. 1), четыре из которых содержат гидроксильные группы во внутренней сфере: $[Cu(HL)_2]^{3+}$, $[CuHL(OH)]^{2+}$, $[Cu(HL)_2(OH)]^{2+}$, $[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{4+}$, $[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^{3+}$. Они формируются и существуют интервале pH от 1,0 до 10,0. Особенность этой системы заключается в том, что все образующиеся координационные соединения существуют в довольно узком интервале (0,6 - 2,4 единицы pH). Процесс комплексообразования идет до pH = 10,5.

Таблица 1. Экспериментальные значения наклонов кривой зависимости окислительного потенциала от концентрационных переменных (стехиометрическая матрица) для системы Cu(0)Hg-Cu(II)-имидазол-вода при температуре 288,15 K, $I = 1,0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

№ п/п	Интервал нахождения наклонов по шкале pH	Предпожит. состав комплексов				Константа образования комплекса β_{gslk}
		pH	$pC_{Cu(II)}$	pC_L		
1	1,2 - 3,2	$-2v$	$-v$	$2v$	$[Cu(HL)_2]^{2+}$	β_{10220}
2	3,2 - 4,8	$-2v$	$-v$	v	$[CuHL(OH)]^+$	β_{10111}
3	4,5 - 6,9	$-3v$	$-v$	$2v$	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$	β_{10221}
4	6,6 - 7,4	$-2v$	$-v/2$	v	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$	β_{20222}
5	7,4 - 10,0	$-2v$	$-v/2$	v	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$	β_{20223}

Анализ наклонов экспериментальных зависимостей от каждой из концентрационных переменных позволил составить химическую модель равновесий, существующих в изученной системе (табл. 2).

Таблица 2. Химическая модель равновесий системы Cu(0), Hg-Cu(II)-имидазол-вода при температуре 288,15 K, $I = 1,0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

№ п/п	Cu(II)	H	L	OH	Состав комплекса
	g	s	l	k	
1	1	2	2	0	$[Cu(HL)_2]^{2+}$
2	1	1	1	1	$[CuHL(OH)]^+$
3	1	2	2	1	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$
4	2	2	2	2	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$
5	2	2	2	3	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$



Прежде чем приступить к расчету констант равновесия или других ионных равновесий в исследуемой системе, необходимо рассчитать значения экспериментальной окислительной функции [9]. Экспериментальная окислительная функция $f_{\text{Э}}^0$ вычисляется по экспериментально измеренным значениям окислительного потенциала, согласно следующему выражению:

$$f_{\text{Э}}^0 = C_r / C_o \exp^{(\varphi - \varphi^0)n/v}, \quad (17)$$

где $\exp$ – основание натуральных логарифмов, φ – экспериментально измеренное значение окислительного потенциала, φ^0 – кажущееся значение нормального или стандартного окислительного потенциала, а $v = 2,303RT/F$.

Применение окислительной функции основано на приближении теоретической окислительной функции $f_{\text{Т}}^0$ методом итерации до совпадения с экспериментальной $f_{\text{Э}}^0$ окислительной функцией. Теоретическая окислительная функция выражается уравнением (18):

$$f_{\text{Т}}^0 = 1/C_o \left\{ \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [\text{H}_{b-n} \text{L}^{n-}]^{\frac{1}{q} h - \frac{k}{q}} [\text{Me}^{(z-e)+}]^q \right\} \quad (18)$$

В уравнении (18) приняты следующие обозначения: $f_{\text{Т}}^0$ – теоретическая окислительная функция; C_o – концентрация Cu(II) ; q – число атомов окисленной формы, s – число водородных ионов, l – число атомов лиганда, k – число гидроксильных групп, β_{qslk} – общая константа образования комплекса, G_{qslk} – концентрация полиядерных форм, H – обозначение атома водорода, L – обозначение лиганда, n – степени ионизации поликарбоновой кислоты, Me – обозначение металла комплексообразователя, z – заряд металла или редокслиганда, e – число электронов, участвующих в электродной реакции.

Зависимости экспериментальной и теоретической окислительной функций от pH представлены на рисунке 3.

После 8-10 итераций, т.е. последовательных приближений, можно найти наиболее близкие значения констант образования установленных в исследуемой системе координационных соединений (табл. 3).

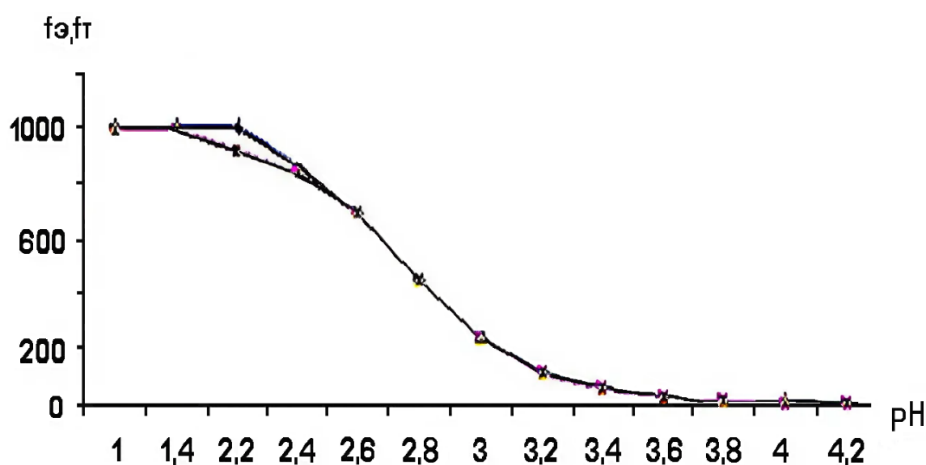


Рис. 3. Зависимости теоретической и экспериментальной окислительной функций от pH для системы Cu(0)Hg-Cu(II) -имидазол-вода при $I = 1.0$; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л



Таблица 3. Рассчитанные значения модельных параметров координационных соединений, образующихся в системе Cu(0)Hg-Cu(II)-имидазол-вода при температуре 288,15 К, $I = 1,0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

№ п/п	Состав комплекса	Константа образ. $lg\beta_{qpslk}$	α_{max} , %	pH
1	$[Cu(HL)_2]^{2+}$	$4,99 \pm 0,02$	24,2	2,2
2	$[CuHL(OH)]^+$	$11,38 \pm 0,02$	22,4	3,8
3	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$	$2,19 \pm 0,02$	32,4	5,5
4	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$	$6,50 \pm 0,02$	72,4	7,6
5	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$	$20,69 \pm 0,02$	100,0	9,2

Исследования процессов комплексообразования в различных окислительно-восстановительных системах и проведенные расчеты показывают, что введение окислительной функции значительно упрощает и ускоряет расчеты, позволяет более точно определить состав координационных соединений в растворах, а в случае гетероядерного и гетеровалентного комплексообразования – осуществить приближение равновесных концентраций металлов. Расчеты считаются завершенными, когда теоретическая и экспериментальная зависимости окислительной функции от pH между собой хорошо согласуются. Следует отметить, что применение окислительной функции не только удобно для расчетов, но и позволяет более четко определить начало образования комплекса окисленной или восстановленной формы металла. При этом с ростом pH окислительная функция уменьшается, когда в реакцию вступает окисленная форма металла, а при образовании комплексов восстановленной формы численное значение f^0 не меняется или возрастает [9].

Список источников

1. Ульям Д. Металлы жизни. М: Мир, 1975, 236 с.
2. Эйхгорн Г. Бионеорганическая химия. М: Мир, 1978, 293 с.
3. Катритский Л., Маевская Д. Химия гетероциклических соединений. Изд. Ростовского ГУ, 1975, 315 с.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник по химии. Киев: Химия, 1974, 366 с.
5. Дрюча Г., Пени Р. Бионеорганическая химия. М: Мир, 1983, 27-45.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Часть 3. Химия переходных элементов. М.: Мир, 1969, 592 с.
7. Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975, 305 с.
8. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании. Душанбе.: Дониш, 1965, 109 с.
9. Юсупов З.Н. Патент РТ. № 1. 297. Способ определения состава и констант образования координационных соединений, 2001.

Поступила в редакцию 22.10.2024

Одобрена после рецензирования 20.02.2025

Принята к опубликованию 04.03.2025



Научная статья

УДК 547.78

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-22-33

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ АМИНИРОВАНИЕ ОРТО-НИТРО-ТРЕТ-АНИЛИНОВ КАК ОДИН ИЗ ПУТЕЙ СИНТЕЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА С УЗЛОВЫМ АТОМОМ АЗОТА

Р.С. Бегунов^{1,2}, Л.И. Савина^{1,2}, Д.А. Астафьева²

Роман Сергеевич Бегунов, канд. хим. наук, доцент; Луиза Ильинична Савина, магистрант, Астафьева Дария Александровна, студент

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный медицинский университет» Минздрава России, 150000, Россия, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Революционная, 5; luizasavina2000@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14; beginov@bio.uniyar.ac.ru, cherry23_00@mail.ru

Ключевые слова:

восстановительная
внутримолекулярная
гетероциклизация,
орто-нитро-трет-анилины,
конденсированные
производные бензимидазола

Аннотация. В работе изучены границы применимости реакции внутримолекулярной восстановительной циклизации орто-нитроаренов, содержащих различные предельные азагетероциклы, для синтеза конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота. Процесс внутримолекулярной гетероциклизации наблюдался при восстановлении 4-(2-нитроарил)-4-морфолина и 1-(2-нитроарил)-4-метилпиперидина, в то время как наличие в субстрате 4-метилпиперазинового цикла препятствовало образованию конденсированного полиазагетероцикла.

Для цитирования:

Бегунов Р.С., Савина Л.И., Астафьева Д.А. Внутримолекулярное аминирование орто-нитро-трет-анилинов как один из путей синтеза конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 22-33. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

В органической химии и смежных с ней дисциплинах – фармацевтической и медицинской химии – в настоящее время актуальной является проблема разработки новых гетероциклических соединений, которые, в силу своего строения, обладают различными ценными свойствами. В первую очередь это относится к конденсированным производным бензимидазола, содержащим аннелированные к имидазолу предельные азагетероциклы, которые проявляют широкий спектр биологической активности.



Данные гетероциклические соединения интересны в качестве противоопухолевых препаратов [1-11] (рис. 1).

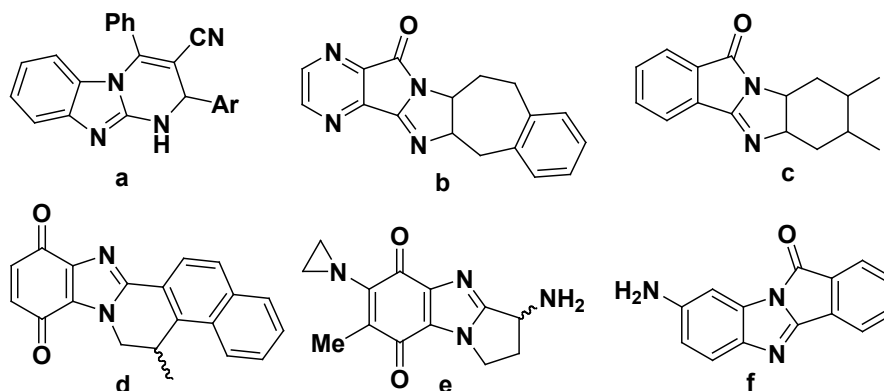


Рис. 1. Конденсированные производные бензимидазола, обладающие цитотоксичностью в отношении линий раковых клеток: **a** – лейкемии, молочной железы и легких; **b, c** – яичников (IGR-OV-1), молочной железы (MCF-7) и ЦНС (SF-295) человека; **d** – шейки матки (HeLa) и предстательной железы (DU145) человека; **e** – анемии Фанкони; **f** – мышинного лейкоза P-388

Помимо этого, конденсированные производные бензимидазола обнаруживают противогельминтные (**a**) [12], противомикробные (**b**) [13-16], противогрибковые (**c**) [17, 18], противовирусные (**d**) [19, 20], анальгетические и противовоспалительные (**e**) свойства [21-22], а также используются в качестве противоязвенных средств (**f**) [23] и в эндокринологии для лечения врожденной гиперплазии надпочечников (**g**) [24] (рис. 2).

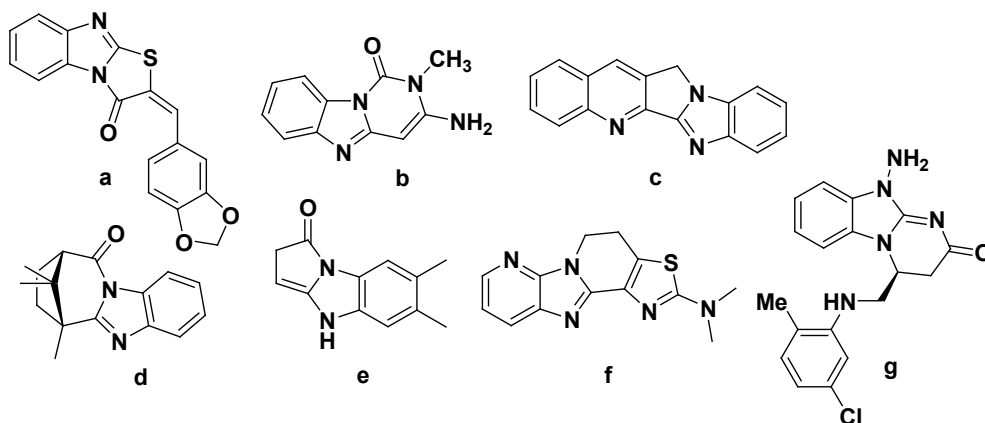


Рис. 2. Конденсированные производные бензимидазола, проявляющие различные виды биологической активности

Следует отметить, что разработка таких препаратов является сложной задачей. Схемы их синтеза включают различные стадии формирования гетероциклического ядра и дальнейшей функционализации, позволяющей получать молекулы с требуемой периферией.

Наиболее разнообразны химические процессы, которые применяются для получения конденсированной полиядерной гетероциклической системы (схема 1).

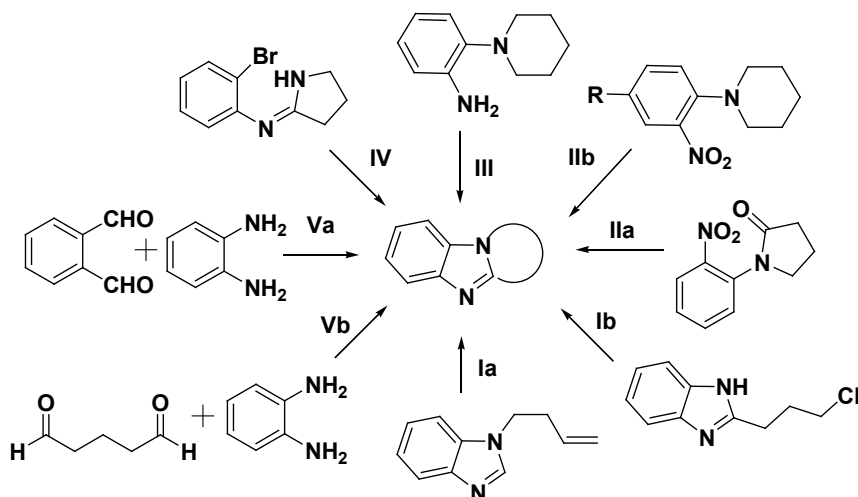


Схема 1. Способы синтеза конденсированных производных бензимидазола: **I** – аннелирование предельного цикла (**a** – с образованием связи C–C; **b** – с образованием связи C–N); **II** – внутримолекулярная восстановительная циклизация (**a** – нитроанилидов; **b** – нитросоединений, содержащих предельный азатетрацикл); **III** – окислительное аминирование; **IV** – *N*-арилрование амидинов; **V** – конденсация *орто*-фенилендиаминов с диальдегидами (**a** – с образованием трициклических соединений; **b** – с образованием тетрациклических соединений)

Все их можно разбить на три группы. К первой группе относятся методы, основанные на аннелировании предельного гетероцикла к имидазолу (схема 1, **I**) [26–30]. В ходе выполнения второй происходит формирование имидазольного цикла (схема 1, **II–IV**) [31–45]. Это реакции внутримолекулярного восстановительного [31–39] или окислительного аминирования [11, 40–42], а также *N*-арилрования амидинов [43, 44]. Описаны также способы синтеза конденсированного гетероциклического ядра, при реализации которых происходит образование сразу двух аннелированных гетероциклов – предельного и неперельного (схема 1, **V**) [45, 46].

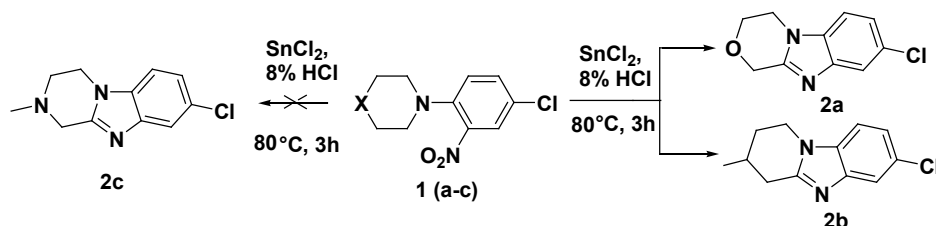
Из приведенных на схеме 1 способов синтеза конденсированных производных бензимидазола более перспективным представляется метод, основанный на реакции внутримолекулярного восстановительного аминирования. Преимущества: в одном реакторе сразу протекает несколько процессов – восстановление и гетероциклизация. В итоге сокращается количество операций загрузки реагентов, выделения и очистки целевых продуктов. Субстраты для данной реакции могут быть легко получены из дешевых и доступных реагентов.

Эта стратегия была нами ранее использована для получения 1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолов [32]. С целью установления границ применимости данного способа для синтеза других конденсированных производных бензимидазола была проведена реакция внутримолекулярного восстановительного аминирования различных *орто*-нитро-*трет*-анилинов: 4-(2-нитро-4-хлорфенил)-4-морфолина (**1a**), 1-(2-нитро-4-хлорфенил)-4-метилпиперидина (**1b**) и 1-(2-нитро-4-хлорфенил)-4-метилпиперазина (**1c**). Данные вещества содержали как увеличивающие (соед. **1b**), так и уменьшающие (соед. **1a,c**) электронную плотность на реакционном центре атомы и группы атомов.



Основная часть

Восстановительную гетероциклизацию *орто*-нитропроизводных **1** (a-c) проводили в ранее отработанных условиях [32]: восстанавливающий агент – SnCl_2 ; время внесения восстановителя – 3 ч; концентрация HCl – 8%; температура – 80 °С. Восстанавливающий агент брался в количестве, необходимом для восстановления нитрогруппы до нитрозо-, так как предполагалось, что циклизация происходит в результате атаки этой группы на метиленовый атом углерода гетероцикла [31].



1 a – $\text{X} = \text{O}$, **b** – $\text{X} = \text{CH-CH}_3$, **c** – $\text{X} = \text{N-CH}_3$

Схема 2

Анализ состава полученных продуктов с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии показал, что образование целевых гетероциклических систем происходило только при восстановлении соединений **1a** и **1b**.

^1H ЯМР спектр 8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксаино[4,3-*a*]бензимидазола (**1b**) имел характерное для подобных соединений [32] расположение сигналов алифатических и ароматических протонов (рис. 3). В сильнополюной области спектра фиксировались три сигнала удвоенной интенсивности от 6 алифатических протонов морфолинового цикла.

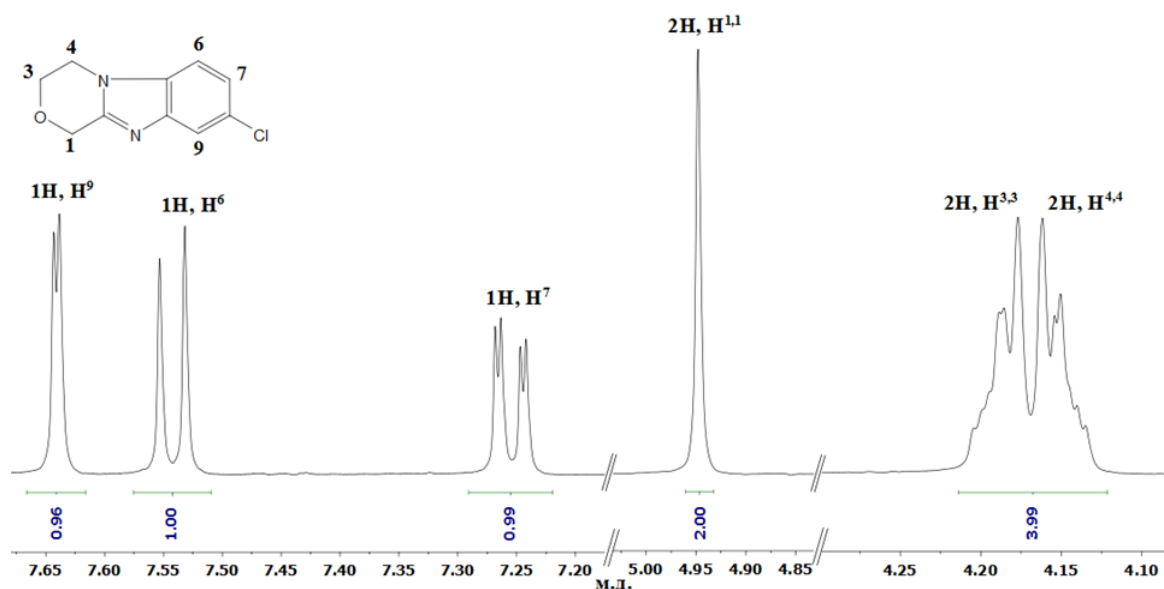


Рис. 3. Фрагменты ^1H ЯМР спектр 8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксаино[4,3-*a*]бензимидазола (**2a**)

В ^1H ЯМР спектре ранее полученного 7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола сигналы протонов метиленовых групп также имели двойную интенсивность (рис. 4) [31].

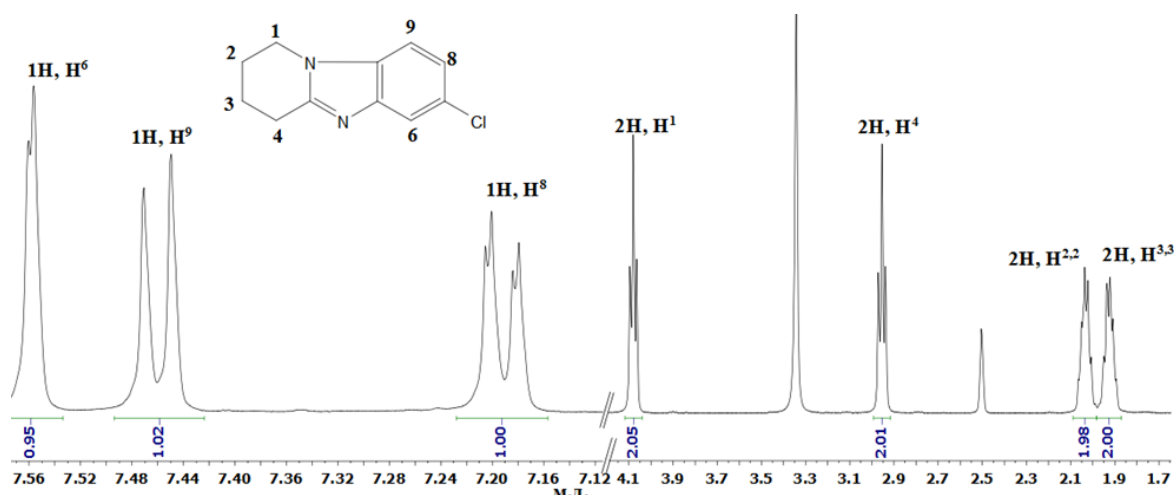


Рис. 4. Фрагменты ^1H ЯМР спектра 7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола

В отличие от ЯМР спектров этих веществ ^1H ЯМР спектр 3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола **2b** содержал только один вместо ожидаемых 3-х сигналов удвоенной интенсивности от протонов метиленовых групп (рис. 5, горизонтальная часть спектра). Остальные метиленовые протоны давали одиночные сигналы. Отнесение сигналов алифатических протонов было сделано на основании данных 2D ^1H - ^1H NOESY спектра (рис. 5).

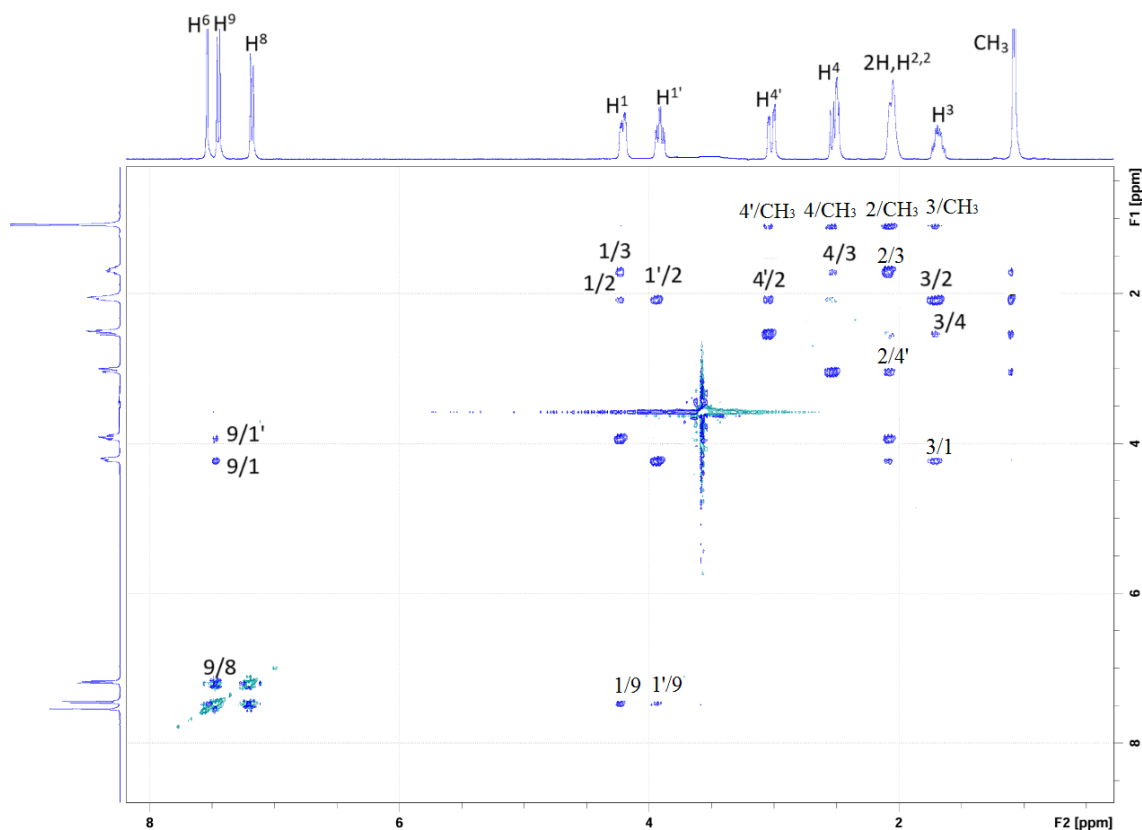


Рис. 5. 2D ^1H - ^1H NOESY спектр 3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола (**2b**)

В 2D спектре соединения **2b** наблюдались кросс-пики взаимодействия одного из протонов C^1H_2 группы с метиновым протоном H^3 , метиленовыми $\text{H}^{2,2'}$ и ароматическим



H⁹. Другой протон этой метиленовой группы H^{1'} имел кросс-пики только с H⁹ и H^{2',2'}. Отличались также по взаимодействию с алифатическими протонами протоны H⁴ и H^{4'}. H^{4'} давал кросс-пик с протонами метильной и C²H₂ групп, в то время как для H⁴ наблюдалось взаимодействие с метильными и метиновым H³ протонами.

Для объяснения данных ¹H ЯМР спектроскопии был проведен расчет геометрических параметров молекулы 3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола **2a** (рис. 6). Расчет проводили в рамках теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом методом DFT B3LYP/6-31G** с использованием программы ORCA 5.0.4. Оптимизацию геометрии выполняли с использованием дискретной сольватационной модели SMD. В качестве сольватной оболочки использовали DMSO.

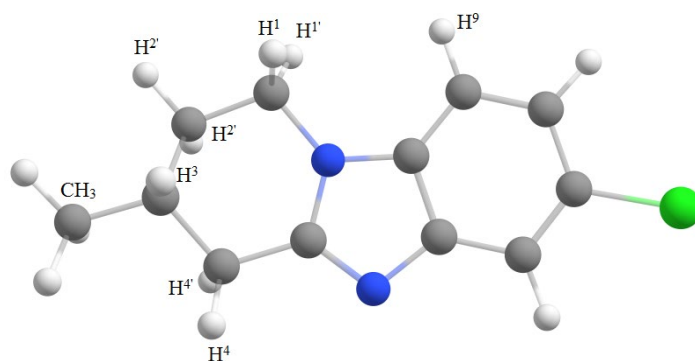


Рис. 6. Оптимизированная молекула 3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола (**2b**) методом DFT B3LYP/6-31G** с использованием программы ORCA 5.0.4.

В оптимизированной молекуле 3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола были определены расстояния между атомами водорода. Оказалось, что протоны H¹ и H³, H^{2'} и H^{4'} были пространственно сближены. Расстояние между ними составляло 2.62 Å и 2.58 Å, соответственно. Расстояния между атомами H^{1'} и H³, H^{2'} и H⁴, для которых отсутствовали кросс-пики в 2D ¹H-¹H NOESY, было значительно больше, 3.78 Å и 3.75 Å, соответственно.

При восстановлении соединения **1с**, содержащего пиперазиновый цикл, образование продукта внутримолекулярной циклизации **2с** не происходило. Анализ состава реакционной массы показал наличие в ней исходного вещества **1с**, 5-хлор-2-(4-метилпиперазин-1-ил)анилина (**3**) и 4,5-дихлор-2-(4-метилпиперазин-1-ил)анилина (**4**) в соотношении 1:0.21:0.33. В ¹H ЯМР спектре смеси также присутствовали следовые количества неопределенного продукта. Наличие продуктов хлорирования отмечалось нами ранее при восстановлении подобных динитроаренов [47].

Варьирование условий синтеза – использование различных протогенных сред – не приводило к образованию 2-метил-8-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридино[1,2-*a*]бензимидазола (**2с**). В реакционной массе всегда присутствовали нитросоединение **1с** и аминоподпродукты **3** и **4**. В зависимости от условий менялось только их соотношение.

Отсутствие в реакционной массе конденсированного гетероциклического продукта, по-видимому, объяснялось протонированием атома азота гетероцикла, связанного с тремя алкильными заместителями. В результате наличия на нем полного



положительного заряда нуклеофильные свойства реакционного центра снижались, и процесс внутримолекулярной циклизации не происходил.

В индивидуальном виде аминосоединение **3** было получено при восстановлении **1c** TiCl_3 в 10% HCl (схема 3).

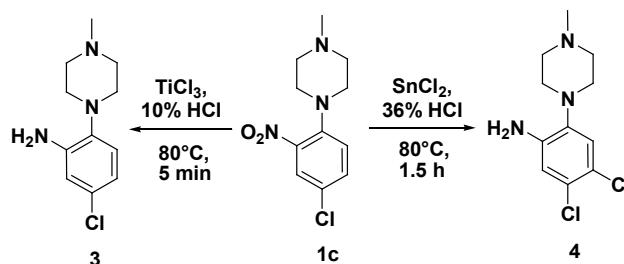


Схема 3

В ^1H ЯМР спектре амина **3** (рис. 7) в сильнополюсной области наблюдались 2 сигнала от 8 протонов 4-х метиленовых групп. Сигнал удвоенной интенсивности протонов аминогруппы в виде широкого синглета выходил при 4.99 м.д. В спектре также присутствовали 3 сигнала от 3-х ароматических протонов. Более экранированным из них был H^4 , находящийся в *пара*-положении к NH_2 -группе. В самом слабом поле при 6.85 м.д. фиксировался протон H^3 с $J = 8.3$ Гц.

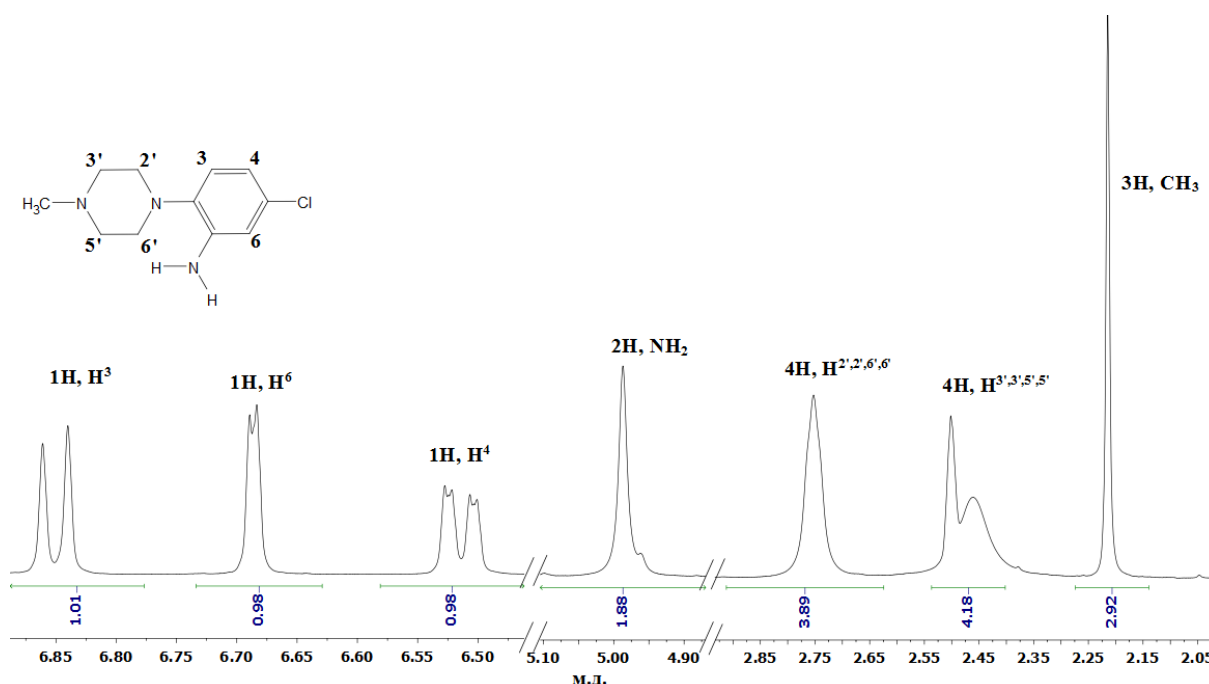


Рис. 7. Фрагменты ^1H ЯМР спектра 5-хлор-2-(4-метилпиперазин-1-ил)анилина (**3**)

Синтез дихлоранилина **4** осуществляли в 36% HCl , используя в качестве восстановителя SnCl_2 . В ^1H ЯМР спектре (рис. 8) данного соединения, в отличие от амина **3**, наблюдались только два сигнала ароматических протонов при 6.84 м.д. и 6.97 м.д. Их вид свидетельствовал о введении заместителя в 4-е положение. Сигнал протонов аминогруппы немного смещался в слабополюсную область спектра при 5.09 м.д.

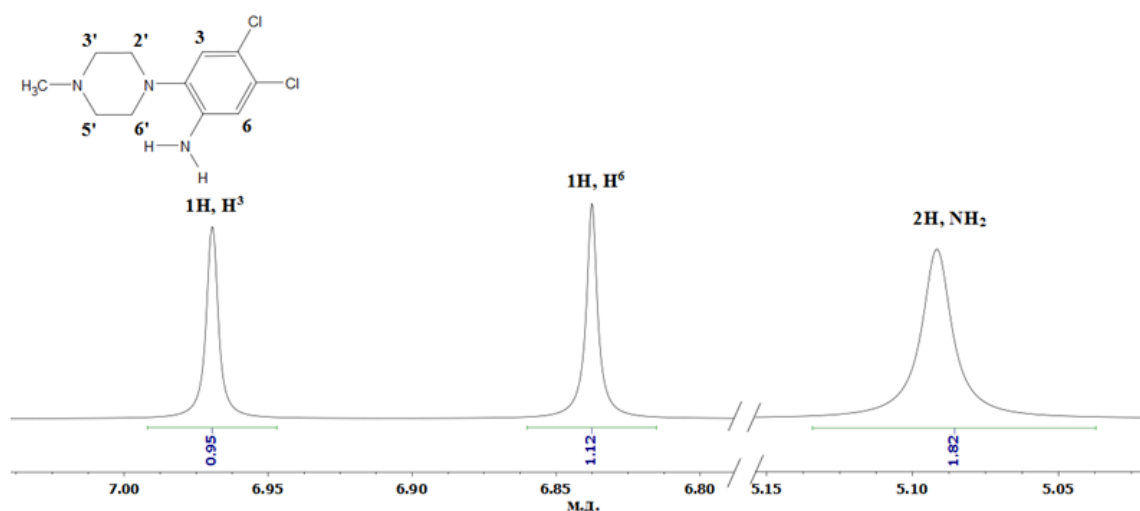


Рис. 8. Фрагменты ^1H ЯМР спектра 4,5-дихлор-2-(4-метилпиперазин-1-ил)анилина (4)

Таким образом, восстановительную гетероциклизацию *орто*-нитро-*трет*-анилинов можно использовать для получения конденсированных производных бензимидазола, содержащих различные предельные азагетероциклы. Ограничением применения данного процесса является наличие в гетероциклическом фрагменте субстрата гетероатома, способного протонироваться в ходе реакции восстановления.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе PolyTherm A со скоростью нагревания $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «BrukerDRX-400» для растворов $\text{DMSO}-d_6$. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ^1H ЯМР ($\delta\ 2.5$ м.д.) или в ^{13}C ЯМР ($\delta = 39.5$ м.д.). Масс-спектры были записаны на приборе FINNIGAN MAT. INCOS 50, энергия электронного потока 70 эВ.

Общая методика синтеза 8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазола (2а) 3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазола (2б)

К раствору 0.0041 моль нитросоединения **1a** или **1b** в 45 мл 8%-ной HCl при $80\text{ }^\circ\text{C}$ прикапывали в течение 2 ч раствор 0.98 г (0.0043 моль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл 8%-ной HCl . Затем реакцию смесь перемешивали в течение 0.5 ч. После охлаждения реакцию массу обрабатывали NH_4OH до $\text{pH} = 8$ и экстрагировали хлороформом. После отгонки хлороформа полученный сухой остаток перекристаллизовывали в хлороформе.

8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (2а) Выход 91%. $T_{\text{пл.}}$ $193\text{--}196\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.64 (д, 1H, H-9, $J=1.9$), 7.54 (д, 1H, H-6, $J=8.5$), 7.26 (дд, 1H, H-7, $J=8.5, 1.9$), 4.95 (с, 2H, H-1,1), 4.18 (дтт, 4H, H-3,3,4,4, $J=8.4, 5.8, 2.9$). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 150.44, 143.86, 133.61, 127.02, 122.44, 118.77, 111.82, 65.01, 63.91, 42.62. HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}$ 209.6516 $[M+H]^+$, найдено 209.6511.



3-метил-7-хлор-1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазол (2b). Выход 92%. $T_{пл}$ 127-129 °С. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 7.54 (д, 1H, H-6, $J=1.3$), 7.45 (д, 1H, H-9, $J=8.4$), 7.18 (дд, 1H, H-8, $J=8.5, 1.8$), 4.16 – 4.26 (м, 1H, H-1), 3.87 – 3.97 (м, 1H, H-1'), 2.95 – 3.07 (м, 1H, H-4'), 2.57 – 2.46 (м, 2H, H-4), 2.12 – 2.01 (м, 2H, H-2,2), 1.61-1.75 (м, 1H, H-3), 1.08 (д, 3H, CH_3 , $J=6.4$). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 154.13, 144.07, 133.87, 126.64, 121.87, 118.09, 111.59, 42.11, 33.31, 30.14, 27.34, 21.38. HRMS: m/z вычислено $C_{12}H_{14}ClN_2$ 221.7054 $[M+H]^+$, найдено 221.7056.

Методика синтеза 5-хлор-2-(4-метилпиперазин-1-ил)анилина (3).

К раствору 1 г (0.0039 моль) нитросоединения **1c** в 35 мл 10%-ной HCl при 80 °С вносили 28 мл 15%-ного раствора $TiCl_3$ в 10% HCl. Реакционную массу перемешивали 5 мин и охлаждали. После чего реакционную массу обрабатывали NH_4OH до pH = 8 и экстрагировали хлороформом. После отгонки хлороформа полученный сухой остаток перекристаллизовывали в смеси гексана и хлороформа. Выход 91%. $T_{пл}$ 150-152 °С. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 6.85 (д, 1H, H-3, $J=8.3$), 6.69 (д, 1H, H-6, $J=2.5$), 6.51 (дд, 1H, H-4, $J=8.3, 2.5$), 4.99 (с, 2H, NH_2), 2.75 (т, 4H, H-2',2',6',6', $J=4.8$), 2.53 – 2.37 (т, 4H, H-3',3',5',5', $J=4.8$), 2.21 (с, 3H, CH_3). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 144.65, 137.67, 128.65, 121.16, 116.27, 113.97, 55.76, 50.88, 46.53. HRMS: m/z вычислено $C_{11}H_{17}ClN_3$ 226.7252 $[M+H]^+$, найдено 226.7250.

Методика синтеза 4,5-дихлор-2-(4-метилпиперазин-1-ил)анилина (4).

К раствору 1 г (0.0039 моль) нитросоединения **1c** в 35 мл 36%-ной HCl при 80 °С прикапывали в течение 1.5 ч 2.7 г (0.0119 моль) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 45 мл 36%-ной HCl. После чего реакционную массу охлаждали, обрабатывали NH_4OH до pH = 8 и экстрагировали хлороформом. После отгонки хлороформа полученный сухой остаток перекристаллизовывали в метаноле. Выход 64%. $T_{пл}$ 128-131 °С. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 6.97 (с, 1H, H-3), 6.84 (с, 1H, H-6), 5.09 (с, 2H, NH_2), 2.79 (т, 4H, H-2',2',6',6', $J=4.8$), 2.54 (т, 4H, H-3',3',5',5', $J=4.8$), 2.22 (с, 3H, CH_3). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ 144.69, 137.68, 128.68, 121.19, 116.32, 113.99, 55.77, 50.88, 46.53. HRMS: m/z вычислено $C_{11}H_{16}Cl_2N_3$ 261.1703 $[M+H]^+$, найдено 261.1707.

Квантовохимические расчеты электронного строения проводили с помощью программы ORCA 5.0.4 в рамках теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом (метод DFT B3LYP/6-31G**) для открытых электронных оболочек. Влияние среды учитывали с помощью сольватационной модели с учетом электронной плотности (SMD). В качестве сольватной оболочки использовали DMSO. Для обработки данных, визуализации, а также оценки межатомных расстояний оптимизированных молекул использовали программы и ChemCraft [48].

Работа выполнена в рамках Госзадания на осуществление научных исследований и разработок ФГБОУ ВО «Ярославский государственный медицинский университет» на 2025 год от Министерства здравоохранения РФ по теме «Разработка новых лекарственных препаратов для таргетной химиотерапии онкологических заболеваний на основе конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота».



Список источников

1. Demirayak S., Mohsen U.A., Karaburun A.C. Synthesis and anticancer and anti-HIV testing of some pyrazino[1,2-*a*]benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2002, 37(3), 255–260. DOI: 10.1016/S0223-5234(01)01313-7.
2. Nowicka A., Liszkiewicz H., Nawrocka W.P., Wietrzyk J., Kempńska K., Dryś A. Synthesis and antiproliferative activity *in vitro* of new 2-aminobenzimidazole derivatives. Reaction of 2-arylideneaminobenzimidazole with selected nitriles containing active methylene group. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2014, 12, 1047–1055. DOI: 10.2478/s11532-014-0533-3.
3. Sondhi S.M., Rani R., Singh J., Roy P., Agrawal S.K., Saxena A.K. Solvent free synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of tricyclic and tetracyclic benzimidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, 20(7), 2306–2310. DOI: 10.1016/j.bmcl.2010.01.147.
4. Moriarty E., Carr M., Bonham S., Carty M. P., Aldabbagh F. Synthesis and toxicity towards normal and cancer cell lines of benzimidazolequinones containing fused aromatic rings and 2-aromatic ring substituents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(9), 3762–3769. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.05.025.
5. O'Donovan L., Carty M. P., Aldabbagh F. First synthesis of N-[(aziridin-2-yl)methyl]benzimidazolequinone and analysis of toxicity towards normal and Fanconi anemia cells. *Chem. Commun.*, 2008, (43), 5592–5594. DOI: 10.1039/B814706J.
6. Fahey K., O'Donovan L., Carr M., Carty M. P., Aldabbagh F. The influence of the aziridinyl substituent of benzimidazoles and benzimidazolequinones on toxicity towards normal and Fanconi anaemia cells. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(5), 1873–1879. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.01.026.
7. Thummanagoti S., Yellol G. S., Sun C. Microwave-Assisted Tandem Transformation on an Ionic-Liquid Support: Efficient Synthesis of Pyrrolo/Pyridobenzimidazolones and IsoindolinoneFused Benzimidazoles. *Chem. Asian J.*, 2011, 6(9), 2471 – 2480. DOI: 10.1002/asia.201100277.
8. Enumula S., Pangal A., Gazge M., Shaikh J. A. Diverse Pharmacological aspects of Benzimidazole Derivatives: A Review. *Res. J. Chem. Sci.*, 2014, 4, 78–88. URL: <https://isca.me/rjcs/Archives/v4/i4/12.ISCA-RJCS-2014-032.pdf>.
9. Lynch M., Hehir S., Kavanagh P., O'Shaughnessy J., Carty M.P., Aldabbagh F. Synthesis by radical cyclization and cytotoxicity of highly potent bioelectroactive alicyclic ring fused [1,2-*a*]benzimidazolequinones. *Chemistry*, 2007, 13(11), 3218–3226. DOI: 10.1002/chem.200601450.
10. Fagan V., Bonham S., Carty M.P., Aldabbagh F. One-pot double intramolecular homolytic aromatic substitution routes to dialicyclic ring fused imidazobenzimidazolequinones and preliminary analysis of anticancer activity. *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8(14), 3149–3156. DOI: 10.1039/c003511d.
11. Suleman A., Skibo E.B. A comprehensive study of the active site residues of DT-Diaphorase: rational design of benzimidazolediones as DT-Diaphorase substrates. *J. Med. Chem.*, 2002, 45 (6), 1211–1220. DOI: 10.1021/jm0104365.
12. Mavrova A.Ts. Synthesis and antitrichinellosis activity of some 2-substituted-[1,3]thiazolo[3,2-*a*]benzimidazol-3(2H)-ones. *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 13, 5550–5559. DOI: 10.1016/j.bmc.2005.06.046.
13. Придворов Г.В., Муха О.Ю., Липатов В.А. Противосудорожные свойства конденсированных производных имидазобензимидазола: тезисы докладов Российской конференции по медицинской химии с международным участием «МедХим-Россия 2021», 2021, 439. DOI: 10.19163/medchemrussia2021-2021-439.
14. Dolzhenko A.V., Chui W.K., Dolzhenko A.V., Chan L.W. Synthesis and biological activity of fluorinated 2-amino-4-aryl-3,4-dihydro[1,3,5]triazino[1,2-*a*]benzimidazoles. *J. Fluorine Chem.*, 2005, 126(5), 759–763. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2005.02.009.
15. Kaur P., Wakode S. R. Antimicrobial properties of benzimidazole and Mannich bases of benzimidazole: A review. *Int. J. Sci. Res.*, 2016, 5(3), 762–772. URL: <https://www.ijsr.net/archive/v5i3/NOV161972.pdf>.
16. Badawey E.S.A., Rida S.M., Soliman F.S., Kappe T. Benzimidazole condensed ring systems, VI: Organic azides in heterocyclic synthesis, X: Synthesis of some substituted pyrimido[1,6-*a*]benzimidazoles as potential antimicrobial agents. *Monatsh Chem.*, 1989, 120, 1159–1164.



17. Villa P., Arumugam N., Almansour A.I., Kumar R.S., Mahalingam S.M., Maruoka K., Thangamani S. Benzimidazole tethered pyrrolo[3,4-b]quinoline with broad-spectrum activity against fungal pathogens. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2019, 29(5), 729-733. DOI: 10.1016/j.bmcl.2019.01.006.
18. Mohamed B.G., Abdel-Alim A.M., Hussein M.A. Synthesis of 1-acyl-2-alkylthio-1,2,4-triazolobenzimidazoles with antifungal, anti-inflammatory and analgesic effects. *Acta Pharm.*, 2006, 56(1), 31. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/14378832.pdf>.
19. Chernyshov V.V., Yarovaya O.I., Fadeev D.S., Gatilov Y.V., Esaulkova Y.L., Muryleva A.S., Sinegubova K.O., Zarubaev V.V., Salakhutdinov N.F. Single-stage synthesis of heterocyclic alkaloid-like compounds from (+)-camphoric acid and their antiviral activity. *Mol Divers*, 2020, 24, 61–67. DOI: 10.1007/s11030-019-09932-9.
20. De Palma, A.M., Heggermont, W., Leyssen, P., Pürstinger, G., Wimmer, E., De Clercq, E., Rao A., Monforte A.M., Chimirri A., Neyts J. Antienterovirus activity and structure–activity relationship of a series of 2,6-dihalophenyl-substituted 1H,3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazoles. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2007, 353 (3), 628-632. DOI: 10.1016/j.bbrc.2006.12.063.
21. Gaba M., Sing S., Mohan C. Benzimidazole: An emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, 76, 494-505. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.01.030.
22. Srikanth L., Raj V.V., Raghunandan N., Venkateshwerlu L. Recent advances and potential pharmacological activities of benzimidazole derivatives. *Der Pharma Chem.*, 2011, 3(2), 172-193. DOI: 10.5555/20113163843.
23. Jain K.S., Shah A.K., Bariwal J., Shelke S.M., Kale A.P., Jagtap J.R., Bhosale A.V. Recent advances in proton pump inhibitors and management of acid-peptic disorders. *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, 15(3), 1181-1205. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.07.068.
24. Вандышев Д.Ю., Ковыгин Ю.А., Хмелевская Т.Н., Щербаков К.А., Шихалиева К.Д., Смольяникова М.Ю., Шихалиев Х.С. Синтез 3,4-дигидропиримидо[1,2-а]бензимидазолов, перспективных антагонистов CRF1 рецепторов. *Изв. АН. Серия Химическая*, 2024, 73(4), 994-1004.
25. Aso K., Kobayashi K., Takai T., Kojima T., Tokumaru K., Mochizuki M. U.S. Patent No. 8901141, 2009.
26. Tan K.L., Bergman R.G., Ellman J.A. Annulation of alkenyl-substituted heterocycles via rhodium-catalyzed intramolecular C-H activated coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(11), 2685-2686. DOI: 10.1021/ja0058738.
27. Tan K.L., Park S., Ellman J.A., Bergman R.G. Intermolecular coupling of alkenes to heterocycles via C-H bond activation. *J. Org. Chem.*, 2004, 69(21), 7329-7335. DOI: 10.1021/jo048666p.
28. Haque M.R., Rasmussen M. Ambident heterocyclic reactivity: Intramolecular alkylations of 2,4-disubstituted benzimidazoles. *Tetrahedron*, 1997, 53(20), 6937-6958. DOI: 10.1016/S0040-4020(97)00394-3.
29. Bastug G., Eviolitte C., Marko I.E. Functionalized orthoesters as powerful building blocks for the efficient preparation of heteroaromatic bicycles. *Org. Lett.*, 2012, 14(13), 3502-3505. DOI: 10.1021/ol301472a.
30. Allin S.M., Bowman W.R., Karim R., Rahman S.S. Aromatic homolytic substitution using solid phase synthesis. *Tetrahedron*, 2006, 62(18), 4306-4316. DOI: 10.1016/j.tet.2006.02.071.
31. Begunov R.S., Sakulina V.O., Syroeshkin M.A., Saverina E.A., Sokolov A.A., Minyaev M.E. Electroreductive heterocyclization of *ortho*-piperidino substituted nitro(het)arenes. *Mendeleev Commun.*, 2020, 30(5), C. 633-635. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.027.
32. Бегунов Р. С., Соколов А. А., Филимонов С. И. Синтез хиноидных производных бензаннелированных гетероциклов с узловым атомом азота. *ЖОрХ.*, 2020, 56(8), 1222-1232. DOI: 10.31857/S051474922008008X.
33. Hubbard J.W., Piegols A.M., Söderberg B.C.G. Palladium-catalyzed N-heteroannulation of N-allyl- or N-benzyl-2-nitrobenzenamines: synthesis of 2-substituted benzimidazoles. *Tetrahedron*, 2007, 63(30), 7077-7085. DOI: 10.1016/j.tet.2007.05.010.
34. Meth-Cohn O., Suschitzky H. Heterocycles by ring closure of *ortho*-substituted *t*-anilines (The *t*-amino effect). *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1972, 14, 211-278. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60954-X.
35. Tong S., Xu Z., Mamboury M., Wang Q., Zhu J. Aqueous Titanium Trichloride Promoted Reductive Cyclization of *o*-Nitrostyrenes to Indoles: Development and Application to the Synthesis of Rizatriptan and Aspidospermidine. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54(40), 11809-11812. DOI: 10.1002/anie.201505713.
36. Joardar S., Bhattacharyya A., Das S. A palladium on carbon catalyzed one-pot synthesis of substituted benzimidazoles. *Synthesis*, 2014, 46(22), 3121-3132. DOI: 10.1055/s-0034-1378454.



37. **Duchek J., Vasella A.** Synthesis of Benzimidazoles by Phosphine-Mediated Reductive Cyclisation of *ortho*-Nitro-anilides. *Helv. Chim. Acta.*, 2011, 94(6), 977-986. DOI: 10.1002/hlca.201100123.
38. **Alonso J., Halland N., Nazaré M., R'kyek O., Urmann M., Lindenschmidt A.** A Direct, Regioselective Palladium-Catalyzed Synthesis of N-Substituted Benzimidazoles and Imidazopyridines. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 2011(2), 234-237. DOI: 10.1002/ejoc.201001423.
39. **Nguyen T.B., Ermolenko L., Al-Mourabit A.** Formic acid as a sustainable and complementary reductant: an approach to fused benzimidazoles by molecular iodine-catalyzed reductive redox cyclization of *o*-nitro-*t*-anilines. *Green Chemistry*, 2016, 18(10), 2966-2970. DOI: 10.1039/C6GC00902F.
40. **Sun X., Lv X. H., Ye L. M., Hu Y., Chen Y. Y., Zhang X. J., Yan M.** Synthesis of benzimidazoles via iridium-catalyzed acceptorless dehydrogenative coupling. *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13(27), 7381-7383. DOI: 10.1039/C5OB00904A.
41. **Xue D., Long Y.Q.** Metal-free TEMPO-promoted C (sp³)-H amination to afford multisubstituted benzimidazoles. *J. Org. Chem.*, 2014, 79(10), 4727-4734. DOI: 10.1021/jo5005179.
42. **Fagan V., Bonham S., McArdle P., Carty M. P., Aldabbagh F.** Synthesis and Toxicity of New Ring-Fused Imidazo[5,4-*f*]benzimidazolequinones and Mechanism Using Amine N-Oxide Cyclizations. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012., 2012(10), 1967-1975. DOI: 10.1002/ejoc.201101687.
43. **Baars H., Beyer A., Kohlhepp S. V., Bolm C.** Transition-metal-free synthesis of benzimidazoles mediated by KOH/DMSO. *Org. Lett.*, 2014, 16(2), 536-539. DOI: 10.1021/ol403414v.
44. **Liubchak K., Nazarenko K., Tolmachev A.** Synthesis of annulated benzimidazoles via amidine cyclization. *Tetrahedron*, 2012, 68(14), 2993-3000. DOI: 10.1016/j.tet.2012.02.027.
45. **Chen J., Qu J., Zhang Y., Chen Y., Liu N., Chen B.** Metal-free construction of tricyclic or tetracyclic compounds—acid-promoted synthesis of benzo[4,5]imidazo[2,1-*a*]isoindole and 1,2-dialkyl-2,3-dihydrobenzimidazoles. *Tetrahedron*, 2013, 69(1), 316-319. DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.030.
46. **Elder M. S., Melson G. A., Busch D. I.** Reactions of coordinated ligands. XII. The synthesis of *o*-benzylene-2,1-benzimidazole in the presence of nickel (II) ions, and a study of some of its metal complexes. *Inorg. Chem.*, 1966, 5(1), 74-77. DOI: 10.1021/ic50035a018.
47. **Бегунов Р.С., Соколов А.А.** Однореакторное восстановление и галогенирование N-(2,4-динитрофенил)пиперидина. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2022, 3(2), 30-36. DOI: 10.52957/27821900_2022_02_30.
48. **Zhurko G.A.** Chemcraft. Version 1.6. URL: <http://www.chemcraftprog.com>

Поступила в редакцию 11.12.2024

Одобрена после рецензирования 22.01.2025

Принята к опубликованию 06.02.2025



Научная статья

УДК 541.64

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-34-41

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А.Л. Пыкин¹, Н.Н. Борисова², С.И. Жеребцов¹

Алексей Леонидович Пыкин аспирант, Наталья Николаевна Борисова младший научный сотрудник, Сергей Игоревич Жеребцов доктор химических наук

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской Академии Наук, 650000 Россия, г. Кемерово, Советский проспект, д. 18, bnn008@yandex.ru

²Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, 650002, Россия, г. Кемерово, бульвар имени академика Л.С. Барбараша, д. 6, pkinaleksey@icloud.com, sizh@yandex.ru

Ключевые слова:

углеродные нанотрубки, поливиниловый спирт, криогели, функционализация, композитные материалы

Аннотация. В статье исследуется влияние функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) на прочностные свойства нанокompозитных криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС). Функционализация УНТ с помощью различных функциональных групп направлена на улучшение адгезии между нанотрубками и полимерной матрицей, что, в свою очередь, может существенно повысить механические характеристики полученных композитов. В ходе эксперимента были проведены тесты на предел прочности с различными концентрациями немодифицированных, окисленных (УНТ-СООН), модифицированных поливиниловым спиртом (УНТ-ПВС) углеродных нанотрубок. Результаты показали, что введение УНТ и УНТ-СООН в криогелевую матрицу ПВС приводит к значительному увеличению прочностных свойств, однако статистически значимое различие в прочностных свойствах композитов с УНТ и УНТ-СООН наблюдалось только при концентрации 0,1%. В то же время, введение УНТ-ПВС до концентрации 0,5% также повышает прочностные характеристики криогелей, в то время как дальнейшее увеличение концентрации УНТ-ПВС приводит к снижению предела прочности.

Для цитирования:

Пыкин А.Л., Борисова Н.Н., Жеребцов С.И. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на прочностные свойства нанокompозитных криогелей на основе поливинилового спирта // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 34-41. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – это макропористые гетерофазные гели, которые формируются путем проведения процесса криоструктурирования (замораживания-оттаивания) раствора ПВС [1]. Криогели ПВС обладают рядом уникальных свойств, таких как биосовместимость, нетоксичность, пористость, высокое



водосодержание, простая методика получения, что позволяет использовать их в областях, связанных с биомедициной [2].

Однако в настоящее время применение таких материалов ограничено их низкими механическими свойствами, а именно отсутствием требуемой прочности. Свойства получаемых криогелей ПВС легко регулируются и зависят от концентрации исходного раствора ПВС, молекулярной массы полимера, количества циклов криоструктурирования и состава растворителя. Эти зависимости подробно изучены в ряде научных работ Лозинского [1, 3] и в публикациях зарубежных авторов [2, 4-6].

Актуальным направлением в современной прикладной химии является получение полимерных нанокомпозитных материалов, которые получают путем включения в состав полимерных матриц наночастиц, изменяющих эксплуатационные свойства.

Для получения нанокомпозитных криогелей ПВС в качестве наполнителя для криогелевой поливиниловой матрицы использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), представляющие собой цилиндрические молекулы, изготовленные из свернутых листов графена [7]. Благодаря своим уникальным физическим и механическим свойствам ОУНТ являются перспективными компонентами современных нанокомпозитных материалов [8].

Введение УНТ в полимерную матрицу может способствовать улучшению физико-механических свойств нанокомпозитных материалов. Однако высокая поверхностная энергия УНТ и их низкое сродство к полярным полимерным матрицам приводят к агломерации, что может негативно повлиять на конечные свойства композита. Важно отметить, что для получения качественного нанокомпозитного материала необходимо обеспечить равномерное распределение УНТ в объеме полимерной матрицы [8].

Для уменьшения размеров агломератов и усиления взаимодействия УНТ с дисперсионной средой используют две группы методов: механические (например, обработка ультразвуком) и химические (прививка функциональных групп путем проведения химической реакции). Авторы работ [9, 10] показали, что равномерное распределение УНТ в полимерной матрице можно получить при совместном использовании механических методов с химической обработкой УНТ.

На сегодняшний день существует ряд исследований, посвященных получению и свойствам нанокомпозитных материалов на основе ПВС и УНТ [11-14]. Авторами этих работ установлено, что нанокомпозитные материалы, содержащие УНТ, демонстрируют свойства, которые существенно отличаются от свойств чистого ПВС. Эти изменения обусловлены взаимодействием УНТ с полимерной матрицей, что приводит к изменению эксплуатационных свойств образцов, что открывает новые возможности для их применения в различных областях.

Цель работы – оценить влияние функционализации УНТ на прочностные свойства нанокомпозитных криогелей на основе поливинилового спирта.

Объект исследования – нанокомпозитные криогели, полученные из 15% водных растворов ПВС с молекулярной массой 89000 Да, содержащие УНТ.

Предмет исследования – предел прочности нанокомпозитных криогелей на основе ПВС/УНТ.



Основная часть

Наличие УНТ в объеме полимерной матрицы может существенно изменить механические свойства криогелей ПВС, но в то же время способность УНТ к агрегации может негативно повлиять на характеристики получаемого материала. Химическая функционализация УНТ приводит к образованию на их поверхности функциональных групп, которые могут повысить их сродство к полимерной матрице, тем самым способствуя лучшему распределению и уменьшению риска агломерации [8].

В результате окисления УНТ смесью концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1:3 был получен продукт окисления (УНТ-СООН). Реакция окисления УНТ приводит к образованию на поверхности нанотрубок полярных кислородсодержащих функциональных групп, в основном карбоксильных, наличие которых подтверждается сигналом в области $1732,44\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре (рис. 1), соответствующем валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе.

Также увеличение содержание кислорода в продукте окисления было зафиксировано с помощью CHNOS-анализа с 4,43% для УНТ до 18,95% для УНТ-СООН.

Авторам работы [15] удалось провести реакцию этерификации УНТ-СООН с поливиниловым спиртом, в результате которой получили продукт УНТ-ПВС, растворимый в горячей воде. Это предопределяет надежду на достижение максимально равномерной дисперсии в воде для получения нанокомпозитных материалов. Содержание кислорода в синтезированной модификации УНТ-ПВС по данным CHNOS-анализа возросло до 37,04%, и это связано с наличием сшитого с УНТ полимера.

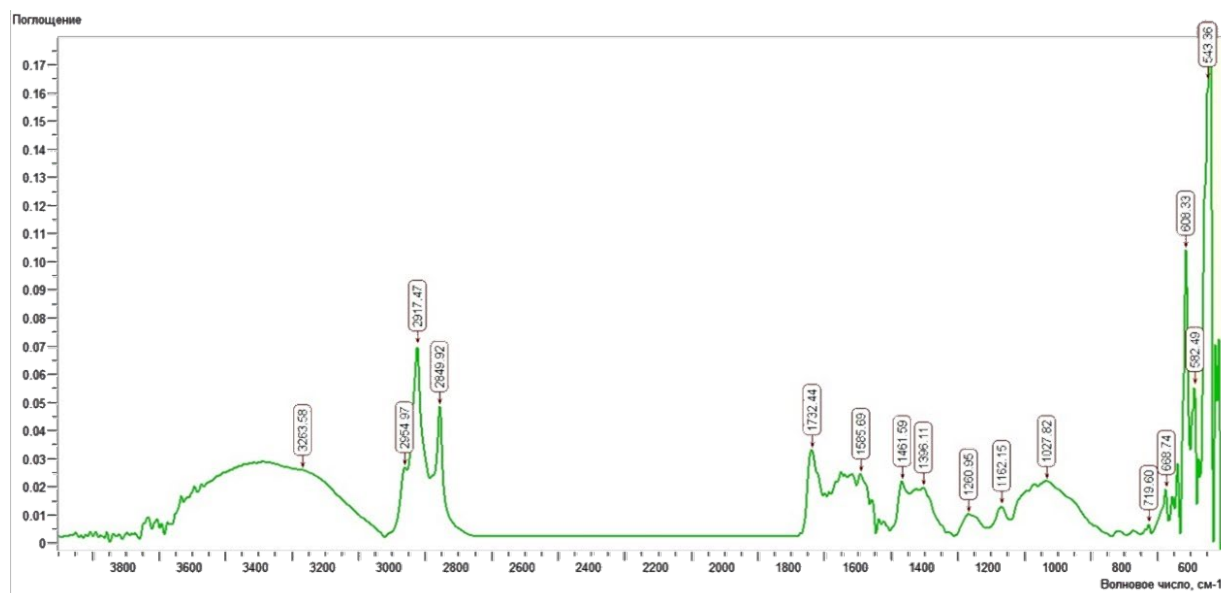


Рис. 1. ИК-спектр УНТ-СООН

В качестве наполнителя для поливиниловой матрицы, полученной из 15% водного раствора полимера, были использованы УНТ, УНТ-СООН в количестве 0,1; 0,5 и 1% и УНТ-ПВС в количестве 0,5; 1 и 2%. На рис. 2 представлена зависимость предела прочности нанокомпозитных криогелей ПВС/УНТ от концентрации УНТ.

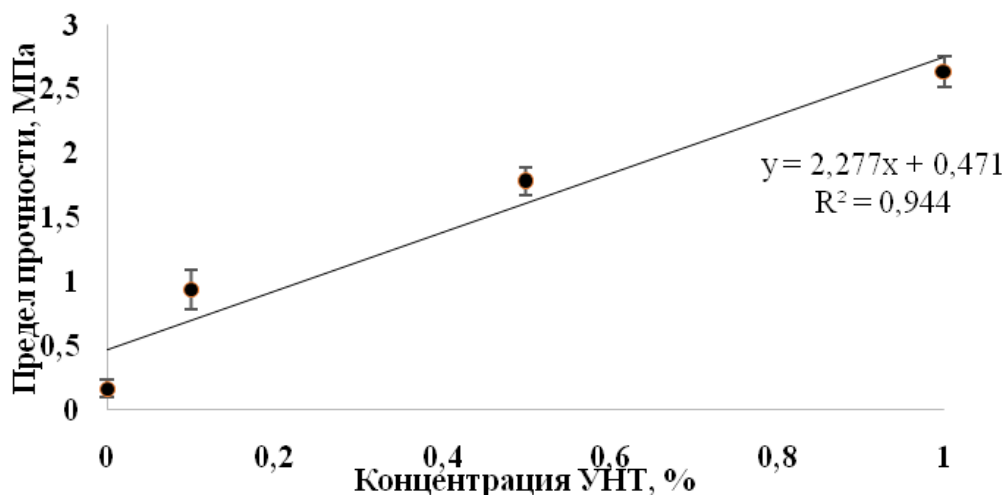


Рис. 2. Зависимость предела прочности водных нанокompозитных криогелей на основе 15% ПВС/УНТ от концентрации УНТ

Из рис. 2 видно, что увеличение предела прочности при введении УНТ в 15% поливиниловую матрицу в количестве 1% составило примерно в 15 раз с $0,17 \pm 0,07$ МПа до $2,64 \pm 0,12$ МПа.

Наличие полярных функциональных групп на поверхности УНТ приводит к улучшенному распределению наночастиц в полярных средах. Предполагается, что введение УНТ-СООН приведет к еще большему увеличению прочностных свойств криогелей на основе ПВС по сравнению с использованием оригинальных УНТ. Для проверки гипотезы были получены нанокompозитные криогели из водных 15% растворов ПВС₈₉, содержащие УНТ-СООН. Результаты испытаний на прочность представлены на рис. 3.

Наблюдали, что увеличение концентрации УНТ-СООН повышает прочностные характеристики материалов, однако сравнительный анализ влияния УНТ и УНТ-СООН на предел прочности нанокompозитов показал, что статистически значимое различие в прочностных характеристиках фиксировалось при концентрации наночастиц 0,1%, однако в области повышенных концентраций нанотрубок (0,5%; 1%) различия в прочности оказались незначительными (рис. 4).

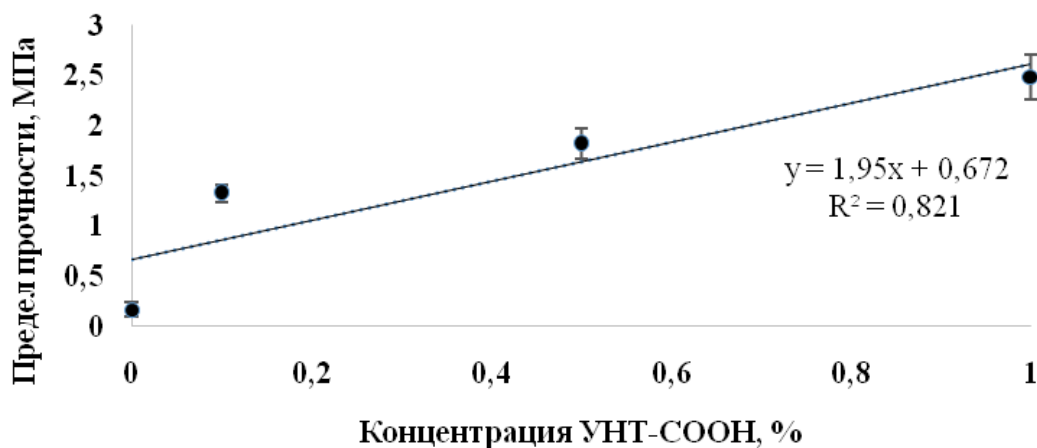


Рис. 3. Зависимость предела прочности водных нанокompозитных криогелей на основе 15% ПВС/УНТ-СООН от концентрации УНТ-СООН

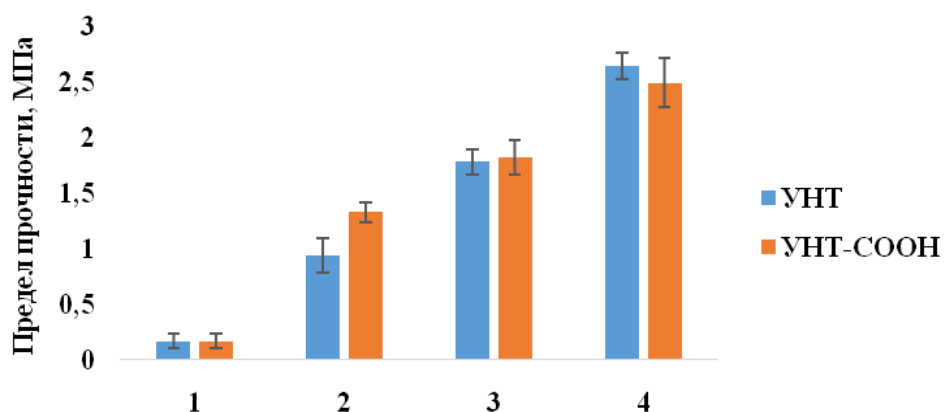


Рис. 4. Сравнение предела прочности водных нанокompозитных криогелей на основе 15% PVC_{89} при различных модификациях УНТ: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,5%; 4 – 1%

С модифицированными УНТ-ПВС удалось получить нанокompозитные криогели из водного 15% раствора PVC_{89} с концентрациями наночастиц 0,5%; 1% и 2%. Результаты физико-механических испытаний приведены на рис. 5.

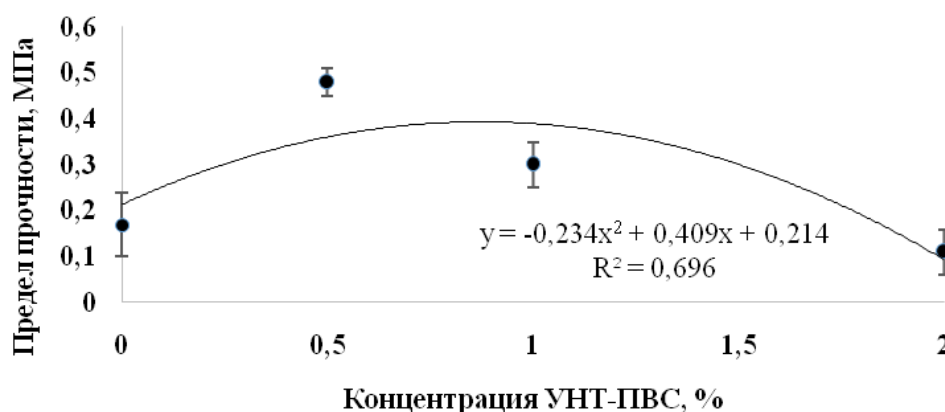


Рис. 5. График зависимости предела прочности водных нанокompозитных криогелей на основе 15% PVC_{89} /УНТ-ПВС от концентрации УНТ-ПВС

Согласно графику (рис. 5), предел прочности материалов повысился с ростом концентрации УНТ-ПВС до 0,5% почти в 3 раза, с $0,17 \pm 0,07$ МПа до $0,48 \pm 0,03$ МПа. Однако дальнейшее увеличение содержания УНТ-ПВС до 2% приводит к понижению прочностных характеристик до $0,11 \pm 0,05$ МПа.

Выводы

Химическая функционализация углеродных нанотрубок с использованием смеси концентрированных серной и азотной кислот, а также реакция этерификации окисленных углеродных нанотрубок с поливиниловым спиртом значительно улучшают распределение наночастиц в полярной дисперсионной среде. Введение оригинальных и окисленных углеродных нанотрубок в криогелевую водную 15%-ную поливиниловую матрицу (PVC_{89}) приводит к повышению предела прочности образцов примерно в 14-15 раз при концентрации наполнителя 1%. Статистически значимое различие в прочностных характеристиках нанокompозитных криогелей, содержащих оригинальные и окисленные углеродные нанотрубки, наблюдается лишь при низкой концентрации



(0,1%). При высоких концентрациях различия в прочностных свойствах становятся статистически незначимыми. Введение углеродных нанотрубок, модифицированных поливиниловым спиртом, приводит к увеличению прочностных характеристик практически в 3 раза при концентрации 0,5%, однако при дальнейшем увеличении содержания наблюдается значительное снижение предела прочности. Полученные результаты свидетельствуют о возможности достижения максимальных механических свойств с использованием оригинальных и окисленных углеродных нанотрубок, что открывает пути для дальнейших исследований в области настройки свойств нанокompозитов.

Экспериментальная часть

В работе без дополнительной очистки использовали следующие вещества: поливиниловый спирт с молекулярной массой 89000 Да со степенью гидролиза О-ацильных групп 99% (Sigma-Aldrich, США); одностенные углеродные нанотрубки диаметром $1,6 \pm 0,4$ нм, длиной > 5 мкм и содержанием углерода $\geq 93\%$ в виде основного компонента (Sigma-Aldrich, США); азотная кислота, 70% водный раствор (Sigma-Aldrich, США); серная кислота, 98% водный раствор (Реахим, Россия); 1,3-дициклогексилкарбодиимид (DCC) (Sigma-Aldrich, США); 4-диметиламинопиридин (DMAP) (Sigma-Aldrich, США); гидроксibenзотриазол (НОВТ) (Sigma-Aldrich, США); ацетон (Реахим, Россия); диметилсульфоксид (ДМСО) (Sigma-Aldrich, США); дистиллированная вода.

Методика получения нанокompозитных криогелей на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок

Навеску УНТ дезинтегрировали в дистиллированной воде в течение 15 минут под действием ультразвукового гомогенизатора Q500 (Qsonica, США) с выходной мощностью 500 Вт, частотой 20 кГц и амплитудой колебаний 20%. К полученной темной дисперсии добавляли навеску сухого ПВС и перемешивали при нагревании до 95°C до формирования однородной суспензии. После чего полученную смесь распределяли между двумя стеклами с фиксированным зазором 1 мм, выдерживали при температуре -40°C в течение 24 часов и затем постепенно размораживали в течение 24 часов при комнатной температуре. Образцы подвергали одному циклу криоструктурирования, после чего отмывали дистиллированной водой от остатков несшитого полимера и УНТ в течение суток.

Окисление углеродных нанотрубок

Навеску УНТ массой 0,3 г обрабатывали смесью, состоящей из 10 мл концентрированной азотной и 30 мл концентрированной серной кислот (в соотношении 1:3). Реакцию проводили в течение 6 часов в ультразвуковой ванне «Сапфир» с рабочей частотой 35 кГц. Продукт окисления отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили на воздухе до постоянной массы.

Функционализация углеродных нанотрубок поливиниловым спиртом

Навески 0,4 г DCC; 0,066 г DMAP; 0,13 г НОВТ растворяли в 15 мл ДМСО. К раствору добавляли навеску окисленных УНТ массой 0,166 г, а затем полученную смесь



обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне «Сапфир» в течение 1 часа. Далее в реакционную смесь добавляли раствор, состоящий из 0,166 г ПВС и 10 мл ДМСО и продолжали обрабатывать ультразвуком в течение 24 часов. Полученную темную смесь центрифугировали на скорости 7200 оборотов в минуту. Осаждение модифицированных УНТ проводили путем добавления ацетона в супернатант, очистку образца осуществляли растворением в горячей воде с последующим проведением процесса диализа в течение 3 суток и осаждением в ацетоне. Выпавший осадок промывали ацетоном и сушили на воздухе до постоянной массы.

Исследование механических свойств нанокompозитных криогелей

Механические свойства полученных материалов оценивали в условиях одноосновного растяжения в соответствии с ISO 37:2017 при температуре 37 °С. Образцы для исследования готовили на вырубном прессе ZCP 020 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) в форме прямоугольных пластин с использованием ножа специальной формы B083, соответствующего стандарту ISO 37:2017 ($n = 7-8$) без учета выбора направления ввиду изотропных свойств материала, толщину измеряли толщинометром – ТР с пределом допустимой погрешности $\pm 0,01$ мм с прижимным усилием не более 1,5 Н. Исследование проводили на универсальной испытательной машине серии Z (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) при использовании датчика с номинальной силой 50 Н, выбранная скорость перемещения траверсы 50 мм/мин. Предел прочности материала оценивали по максимальному напряжению при растяжении (МПа) с учетом площади поперечного сечения образца. Упруго-деформативные свойства образцов оценивали по относительному удлинению, скорректированному с учетом характера разрушения образцов (%), и модулю Юнга, рассчитанному в диапазоне удлинения необходимого для получения конечного изделия (0 до 125% удлинения).

ИК-спектроскопия

ИК-спектры УНТ регистрировали на ИК-спектрометре «Инфралюм ФТ-08» (Люмекс, Россия) с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения с призмой из ZnSe. Пробы УНТ растирались с бромистым калием в микроступке. ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000-500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и временем накопления – 256 сканов.

CHNOS-анализ

Содержание углерода, водорода, серы и кислорода определяли методом высокотемпературного окисления на автоматическом элементном анализаторе ThermoFlash 2000 фирмы ThermoScientific (США).

Статистический анализ данных

Статистический анализ данных проводили с использованием GraphPadPrism 8.0 (GraphPad Software, США). Нормальность распределения оценивали по критерию Колмогорова-Смирнова. Для нормально распределенных переменных ANOVA с апостериорным тестом использовался для определения различий между группами. Для ненормально распределенных переменных тест Крускала-Уоллиса использовался для определения различий между группами. Результаты были представлены либо в виде среднего значения и стандартного отклонения, либо в виде медианы и межквартильного диапазона, где это уместно. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.



Список источников

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта. *Усп. хим.*, 1998, 67(7), 641-655. DOI: 10.1070/RC1998v067n07ABEH000399.
2. Wan W., Bannerman A.D., Yand L., Mak H. Poly(Vinyl Alcohol) cryogels for biomedical applications. *Adv. Polym. Sci.*, 2014, 263, 283-321. DOI: 10.1007/978-3-319-05846-7_8.
3. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. Study of cryostructuring of polymer systems: 28. Physicochemical properties and morphology of poly (vinyl alcohol) cryogels formed by multiple freezing-thawing. *Colloid J.*, 2008, 70(2), 189-198. DOI: 10.1134/s1061933x08020117.
4. Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S., Gavani J.N., Vasafi E.I., Ta H.T. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: present, past and future. *Eur. Polym. J.*, 2022, 164, 110974. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110974.
5. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules*, 2000, 33(7), 2472-2479. DOI: 10.1021/ma9907587.
6. Yousong P., Jie D., Yan C., Qianqian S. Study on mechanical and optical properties of poly (vinyl alcohol) hydrogel used as soft contact lens. *J. Mater. Process. Technol.*, 2016, 31(5), 266-273. DOI: 10.1179/1753555715y.00000000052.
7. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. Университетская книга. Логос, 2006, 376 с.
8. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных нанокомпозитов с их участием. *Усп. хим.*, 2010, 79(11), 1027-1064. DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004114.
9. Горский С.Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода, дисс. канд. тех. наук. М., 2014, 182 с.
10. Vera-Agullo J., Glyria-Pereira A., Valera-Rizo H., Gonzalez J.L., Martin-Gullon I. Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69(10), 1521-1532. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.032.
11. Shaffer M.S.P., Windle A.H. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites. *Adv. Mater.*, 1999, 11(11), 937-941. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11.
12. Koysuren O. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/carbon nanotube (PVA/CNT) conductive nanofibers. *J. Polym. Eng.*, 2012, 32(6-7), 407-413. DOI: 10.1515/polyeng-2012-0068.
13. Hordy N., Coulombe S., Meunier J.L. Plasma Functionalization of the synthesis of stable aqueous nanofluids and poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Plasma Processes Polym.*, 2013, 10(2), 110-118.
14. Medina Escobar S.A., Isaza Merino C.A., Meza Meza J.M. Mechanical and thermal behavior of polyvinyl alcohol reinforced with aligned carbon nanotubes. *Materia-Rio de Janeiro*, 2015, 20(3), 794-802. DOI: 10.1590/S1517-707620150003.0085.
15. Veca L.M., Lu F., Meziani M.J., Cao L., Zhang P., Qi G., Qu L., Shrestha M., Sun Y.-P. Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets. *Chem. Commun.*, 2009, 18, 2565-2567. DOI: 10.1039/b900590k.

Поступила в редакцию 19.11.2024

Одобрена после рецензирования 14.02.2025

Принята к опубликованию 21.02.2025



Научная статья

УДК 541.49

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-42-47

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ЕЕ ДИССОЦИИРОВАННЫЕ И НЕДИССОЦИИРОВАННЫЕ ФОРМЫ

Ф. Мираминзода¹, М. Рахимова¹, Э. Ф. Файзуллозода¹,
Дж. А. Давлатшоева¹, Г. Б. Бобоназарзода²

Фарида Мираминзода, соискатель химического факультета; **Мубаширхон Рахимова**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета; **Эркин Фатхулло Файзуллозода**, канд. хим. наук, декан химического факультета; **Джахонгул Асановна Давлатшоева**, канд. хим. наук, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии; **Гулрухсор Бобоназар Бобоназарзода**, канд. хим. наук, ст. науч. сотруд. лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий».

¹Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-кт Рудаки, 17. miraminzoda@mail.ru

²НИИ Таджикского национального университета, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-кт Рудаки, 17. eshova81@mail.ru

Ключевые слова:

потенциометрия,
лимонная кислота,
концентрация,
константы ионизации,
рН, диссоциированная
форма,
недиссоциированная
(молекулярная) форма,
функциональные группы

Аннотация. Кисотно-основные свойства лимонной кислоты изучены методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и концентрациях $C(H_3Cit(OH))$ 0,01 и 0,02 моль/л. Установлено, что результаты потенциометрического титрования зависят от концентрации веществ и времени установления равновесного значения рН титруемого раствора. Показано, что потенциометрическим методом могут быть определены три карбоксильные группы лимонной кислоты, которым соответствуют pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} . Значения показателей констант диссоциации лимонной кислоты для концентрации 0,02 моль/л составляют 2,75; 4,45 и 5,82. Для обеих изученных концентраций лимонной кислоты построены диаграммы распределения диссоциированных форм. Согласно полученным данным, кривые распределения с повышением концентрации кислоты смещаются по шкале рН направо.

Для цитирования:

Мираминзода Ф., Рахимова М., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Дж.А., Бобоназарзода Г.Б. Влияние концентрации лимонной кислоты на ее диссоциированные и недиссоциированные формы // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 42-47. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Гидроксикарбоновые кислоты встречаются в природе и обладают высокой биологической активностью [1, 2]. Например, лимонная кислота является бифункциональной сложной α -оксикарбоновой кислотой. Она содержит в своем составе четыре функциональные группы: три карбоксильные и одну гидроксильную группу, за счет которой отмечается усиление кислотных свойств.

Наиболее важная характеристика кислоты – это значение ее константы диссоциации, характеризующее реакционную способность и используемое для расчетов



равновесий. Кроме того, значения констант диссоциации дополняют базу термодинамических данных расчетных величин.

Изучение равновесий гидроксикарбоновых кислот в водной среде особо важно для физической и аналитической химий, но этот аспект исследован мало. В литературе обычно приводятся только три значения констант диссоциации лимонной кислоты: pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} , поэтому часто пишут её формулу как $H_3Cit(OH)$. Такие данные приводятся в работах [3, 4]: $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,71$, $pK_{a3} = 6,21$ (с использованием метода спектрофотометрии); $pK_{a1} = 3,02$, $pK_{a2} = 4,68$ и $pK_{a3} = 6,18$ (методом потенциометрии).

Целью данной работы является изучение кислотно-основных свойств лимонной кислоты методом потенциометрического титрования при $T = 298,15$ К и концентрации 0,02 моль/л и сравнение их с полученными ранее данными при концентрации 0,01 моль/л. Результаты будут использованы в дальнейшем при изучении процессов комплексообразования в системе Fe^{II} - Fe^{III} - $H_3Cit(OH)$ - H_2O .

Для экспериментов была использована кристаллическая лимонная кислота марки «х.ч.», дополнительная очистка не проводилась. Раствор КОН готовили из фиксала. Нужное постоянное значение ионной силы раствора поддерживалось добавлением $NaNO_3$. Концентрация этой соли определялась весовым методом [5, 6]. Все расчеты осуществлены на компьютере по программе *Excel* [7, 8].

Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера «Эконикс-Эксперт-001». Прибор калибровался по буферным растворам в экспериментальных условиях при ионной силе рабочего раствора $I = 0,1$ моль/л ($NaNO_3$). Титрование проведено раствором КОН. Значения pH раствора лимонной кислоты изменялись в зависимости от прилитого объема щелочи, приведены в табл. 1.

В координатах dpH/dV - V_T построена кривая дифференциального титрования (рис. 1). На ней точка эквивалентности соответствует максимуму кривой и поэтому определяется с высокой точностью. Точка эквивалентности и максимум кривой соответствуют константе ионизации с наибольшим значением. У лимонной кислоты значения последовательных констант диссоциации вполне сходны, поэтому на кривой титрования отдельные ступени не заметны [9].

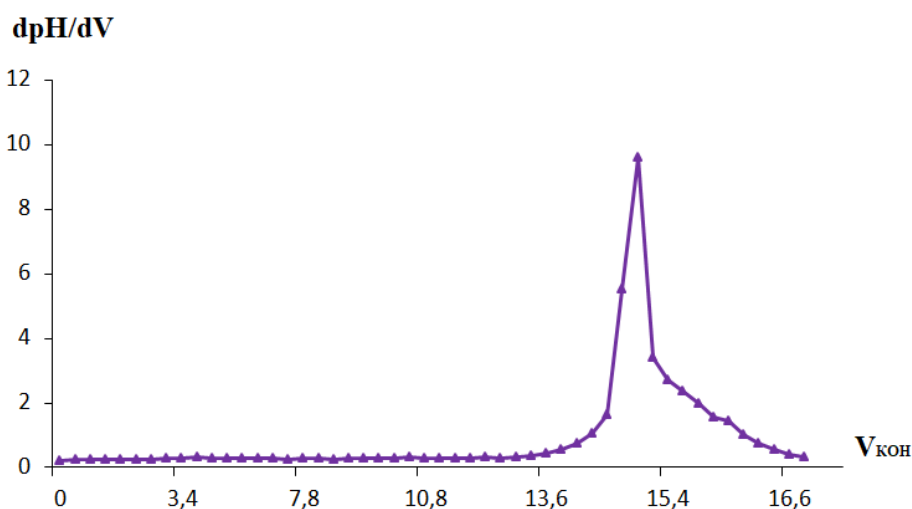


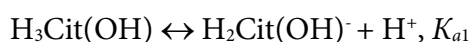
Рис. 1. Графическая дифференциальная кривая титрования лимонной кислоты – $H_3Cit(OH)$, $C_{KON} = 0,2$ моль/л при температуре 298,15 К и $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.



Таблица 1. Зависимость значений pH раствора лимонной кислоты от объема KOH при $T=298,15$ К; $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ и $I = 0,1$ моль/л.

№	V_{KOH} , мл	pH	C_{KOH}	$C_{H_3Cit(OH)}$	№	V_{KOH} , мл	pH	C_{KOH}	$C_{H_3Cit(OH)}$
1	0	2,323	0	0,02	28	11,6	5,582	0,0116	0,016233766
2	0,4	2,411	0,0004	0,01984127	29	12,0	5,699	0,0120	0,016129032
3	0,8	2,509	0,0008	0,019685039	30	12,4	5,825	0,0124	0,016025641
4	1,4	2,660	0,0014	0,019455253	31	12,8	5,942	0,0128	0,015923567
5	1,8	2,755	0,0018	0,019305019	32	13,2	6,074	0,0132	0,015822785
6	2,0	2,807	0,0020	0,019230769	33	13,6	6,215	0,0136	0,01572327
7	2,4	2,914	0,0024	0,019083969	34	14,0	6,392	0,0140	0,01562500
8	3,0	3,074	0,0030	0,018867925	35	14,4	6,613	0,0144	0,01552795
9	3,4	3,186	0,0034	0,018726592	36	14,6	6,760	0,0146	0,015479876
10	4,4	3,487	0,0044	0,018382353	37	14,8	6,970	0,0148	0,015432099
11	5,0	3,678	0,0050	0,018181818	38	15,0	7,297	0,0150	0,015384615
12	5,4	3,797	0,0054	0,018050542	39	15,2	8,398	0,0152	0,015337423
13	5,8	3,917	0,0058	0,017921147	40	15,3	9,360	0,0153	0,015313936
14	6,4	4,097	0,0064	0,017730496	41	15,4	9,700	0,0154	0,015290520
15	6,8	4,212	0,0068	0,017605634	42	15,5	9,973	0,0155	0,015267176
16	7,2	4,323	0,0072	0,017482517	43	15,6	10,208	0,0156	0,015243902
17	7,8	4,482	0,0078	0,017301038	44	15,7	10,407	0,0157	0,015220700
18	8,0	4,536	0,0080	0,017241379	45	15,8	10,564	0,0158	0,015197568
19	8,4	4,655	0,0084	0,017123288	46	16,0	10,849	0,0160	0,015151515
20	8,8	4,761	0,0088	0,017006803	47	16,2	11,055	0,0162	0,015105740
21	9,2	4,875	0,0092	0,016891892	48	16,4	11,206	0,0164	0,015060241
22	9,6	4,991	0,0096	0,016778523	49	16,6	11,320	0,0166	0,015015015
23	10,0	5,109	0,0100	0,016666667	50	16,8	11,402	0,0168	0,014970060
24	10,4	5,228	0,0104	0,016556291	51	17,2	11,538	0,0172	0,014880952
25	10,8	5,351	0,0108	0,016447368	52	16,8	11,402	0,0168	0,014970060
26	11,2	5,470	0,0112	0,016339869	53	17,2	11,538	0,0172	0,014880952
27	11,4	5,525	0,0114	0,016286645					

Опишем электролитическую диссоциацию $H_3Cit(OH)$ (лимонной кислоты) в водном растворе:



По компьютерным программам вычислены величины $pKa1$ ($2,75 \pm 0,06$), $pKa2$ ($4,45 \pm 0,05$) и $pKa3$ ($5,82 \pm 0,08$).

С использованием следующих уравнений далее определены мольные доли форм лимонной кислоты:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]^3 K_{a1}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$



$$\alpha_2 = \frac{[H^+]^3 K_{a1,2}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[H^+]^3 K_{a1,2,3}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Диаграмма распределения мольных долей различных форм диссоциации лимонной кислоты при ее концентрации 0,02 моль/л (рис. 2) показывает, что в интервале рН 1,0-6,0 образуется анионная форма $H_2Cit(OH)^-$, константа диссоциации которой равна $2,75 \pm 0,06$. Степень ее накопления составляет 78%. Затем в интервале рН 3,0-7,6 формируется $HCit(OH)^{2-}$, ее константа диссоциации равна $4,45 \pm 0,05$. Процентное содержание данной формы составляет 71,3%. Кислота находится в виде $Cit(OH)^{3-}$ при рН 4,4-8,6. Константа диссоциации равна $5,82 \pm 0,08$. Максимальное содержание этой формы кислоты равно 100% (табл. 3).

Таблица 2. Значения мольных долей (%) молекулярной и ионных форм лимонной кислоты при $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.

рН	α_0	α_1	α_2	α_3	рН	α_0	α_1	α_2	α_3
1,0	9,83E-01	0,017472	6,2E-06	8,75673E-11	6,0	6,49E-06	0,0115473	0,409712	0,578733971
1,2	9,73E-01	0,0274109	1,54E-05	3,45082E-10	6,2	1,94E-06	0,0054607	0,307077	0,687460187
1,4	9,57E-01	0,0427568	3,81E-05	1,35209E-09	6,4	5,51E-07	0,0024609	0,219329	0,778209342
1,6	9,34E-01	0,0661079	9,34E-05	5,25114E-09	6,6	1,51E-07	0,0010677	0,150818	0,848113805
1,8	8,99E-01	0,1008598	0,000226	2,01242E-08	6,8	4,01E-08	0,0004504	0,100837	0,898712352
2,0	8,49E-01	0,1508987	0,000535	7,56285E-08	7,0	1,05E-08	0,0001863	0,066102	0,933711946
2,2	7,79E-01	0,2195988	0,001235	2,76459E-07	7,2	2,70E-09	7,603E-05	0,042755	0,957168807
2,4	6,89E-01	0,3079162	0,002744	9,73717E-07	7,4	6,89E-10	3,076E-05	0,027410	0,972558813
2,6	5,82E-01	0,4120872	0,005821	3,27332E-06	7,6	1,75E-10	1,237E-05	0,017472	0,982515755
2,8	4,66E-01	0,5225594	0,011699	1,04264E-05	7,8	4,42E-11	4,956E-06	0,011096	0,988899410
3,0	3,52E-01	0,6258321	0,022205	3,13659E-05	8,0	1,11E-11	1,981E-06	0,007030	0,992968341
3,2	2,51E-01	0,7086301	0,039849	8,92112E-05	8,2	2,81E-12	7,908E-07	0,004447	0,995552241
3,4	1,70E-01	0,7614329	0,067863	0,000240786	8,4	7,06E-13	3,153E-07	0,002810	0,997189224
3,6	1,10E-01	0,7792399	0,110071	0,000618972	8,6	1,78E-13	1,257E-07	0,001775	0,998224752
3,8	6,78E-02	0,7604606	0,170246	0,001517318	8,8	4,46E-14	5,006E-08	0,001121	0,998879189
4,0	3,97E-02	0,7061851	0,250564	0,003539309	9,0	1,12E-14	1,994E-08	0,000707	0,999292535
4,2	2,20E-02	0,6209591	0,349191	0,007817412	9,2	2,82E-15	7,94E-09	0,000446	0,999553508
4,4	1,15E-02	0,5140699	0,458165	0,016256316	9,4	7,08E-16	3,161E-09	0,000282	0,999718238
4,6	5,64E-03	0,3990271	0,563641	0,031695845	9,6	1,78E-16	1,259E-09	0,000178	0,999822202
4,8	2,59E-03	0,2900939	0,649439	0,057881340	9,8	4,47E-17	5,011E-10	0,000112	0,999887810
5,0	1,11E-03	0,1978261	0,701914	0,099147919	10,0	1,12E-17	1,995E-10	7,08E-05	0,999929210
5,2	4,50E-04	0,1268088	0,713098	0,159642846	10,2	2,82E-18	7,943E-11	4,47E-05	0,999955334
5,4	1,71E-04	0,07647	0,681539	0,241819334	10,4	7,08E-19	3,162E-11	2,82E-05	0,999971817
5,6	6,12E-05	0,0433462	0,612281	0,344311146	10,6	1,78E-19	1,259E-11	1,78E-05	0,999982218
5,8	2,06E-05	0,023073	0,51654	0,460366613					

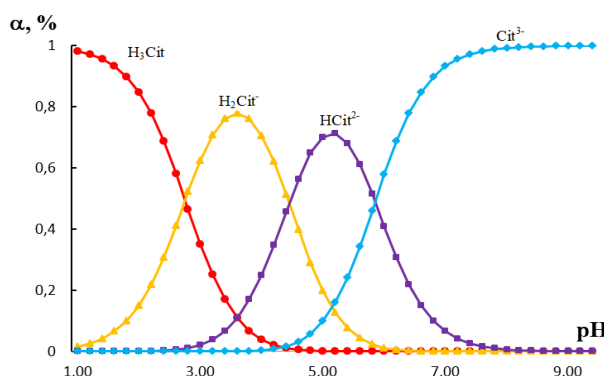


Рис. 2. Зависимость содержания форм лимонной кислоты от pH раствора при $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.

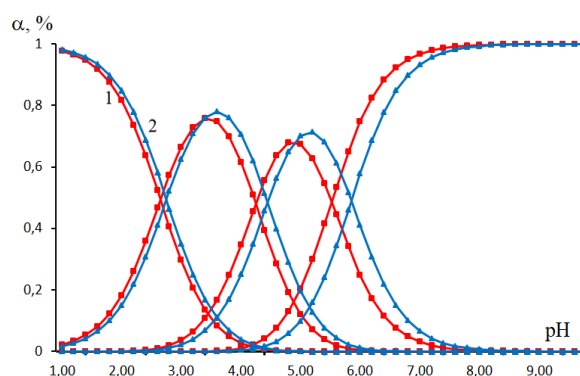


Рис. 3. Диаграмма распределения содержания форм лимонной кислоты от pH раствора при $T = 298,15$ К; $C_{кон} = 0,2$ и $I = 0,1$ моль/л; кривые относятся, моль/л: 1 – $C_{H_3Cit(OH)} = 0,01$; 2 – $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$.

Из представленного рисунка видно, что с изменением концентрации лимонной кислоты кривые диаграммы распределения смещаются в сторону больших значений pH (рис. 3). Кроме того, по диаграммам распределения определены максимальные молярные доли форм лимонной кислоты и области их доминирования (табл. 3).

Таблица 3. Численные значения логарифмов констант диссоциации и максимальной степени накопления лимонной кислоты в зависимости от pH при $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.

№, п/п	Область домин по шкале pH	Ионная форма	pH _{max}	Значение lg константы диссоциации	Макс. степень накоп., α, %
1	1,0-4,4	$H_3Cit(OH)$	-	-	-
2	1,2-6,0	$H_2Cit(OH)^-$	3,6	2,75	77,9
3	3,0-7,6	$HCit(OH)^{2-}$	5,2	4,45	71,3
4	4,4-9,6	$Cit(OH)^{3-}$	8,6	5,82	100

Список источников

1. Буков Н.Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. Краснодар, 2007, 31 с.
2. Косицына А.С., Краснов П. О., Кукушкин А.А., Товбис М.С. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Определение констант ионизации органических соединений и констант скорости химических реакций: учеб. пособие. Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2018, 80 с.
3. Schwoebel S.D., Höhlich D., Mehner T., Lampke T. Stabilization of the Computation of Stability Constants and Species Distributions from Titration Curves. *Computation*, 2021, 9(5), 55-80. DOI: 10.3390/computation9050055. URL: <https://www.mdpi.com/2079-3197/9/5/55>.
4. Elbagermi M.A., Alajtal A.I., Edwards H.G.M., Azimi G.H., Verma K.D., Scowen I.J. Raman spectroscopic and potentiometric studies of acidity level and dissociation of citric acid in aqueous solution. *J. Appl. Chem. Sci. Int.*, 2015, 2(1), 1-11.
5. Волков А.И. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005, 607 с.
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: ИЛ, 1960, с. 383-386.



7. **Радион Е.В., Болвако А.К.** Компьютерный расчет кривых кислотно-основного титрования: метод. пособие. Минск: БГТУ, 2012. - 41 с.
8. **Долженков В. А., Колесников Ю. В.** Microsoft Excel 2002. СПб.: БХВ-Петербург, 2002, 1053 с.
9. **Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Гузик Т.В., Сухачёва А.И.** Математическая модель равновесия лимонной кислоты в растворах и ее экспериментальная проверка. *Известия ВУЗов. Пищевая технология*, 2015, 1, 22-25.

Поступила в редакцию 22.10.2024

Одобрена после рецензирования 14.01.2025

Принята к опубликованию 07.02.2025



Научная статья

УДК 546.74+544.35

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-48-54

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕТРАКИС(ТРИФТОРФОСФИН)НИКЕЛЯ

Д.М. Зимина¹, О.Ю. Трошин^{1,2}, А.Ю. Созин^{1,2}, П.А. Отопкова²,
А.М. Потапов²

Дарья Михайловна Зимина, аспирант; Олег Юрьевич Трошин, канд. хим. наук, доцент; Андрей Юрьевич Созин, д-р хим. наук; Полина Андреевна Отопкова, канд. хим. наук; Александр Михайлович Потапов, канд. хим. наук

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, Россия, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23; daria.m.zimina@yandex.ru

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

Ключевые слова:

тетракис(трифторфосфин) никеля, примесь, дистилляция, глубокая очистка, коэффициент разделения.

Аннотация.

Представлены результаты работ по получению образцов высокочистого тетракис(трифторфосфин) никеля. Методами хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой охарактеризован примесный элементный и молекулярный состав исходного и очищенного образцов. При проведении процесса при скорости перегонки 80 мкл/мин и доле отбора 50% содержание лимитируемых примесей химических элементов железа, меди и кобальта находится ниже 0.01 ррт, содержание PF_3 , CH_2Cl_2 и углеводов на уровне $n \cdot 10^{-3} \div n \cdot 10^{-5}$ мол. %.

Для цитирования:

Зимина Д.М., Трошин О.Ю., Созин А.Ю., Отопкова П.А., Потапов А.М. Получение высокочистого тетракис(трифторфосфин)никеля // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 48-54. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Никель состоит из пяти стабильных изотопов ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni , также известны радиоактивные изотопы ^{59}Ni ($\tau_{1/2}$ 10^5 лет), ^{63}Ni (10^2 лет) и ^{56}Ni (6,08 дней) [1, 2]. Изотопы никеля применяются как стартовый материал в синтезе различных нуклидов: ^{61}Ni и ^{64}Ni – для получения ^{61}Cu и ^{64}Cu [2-4], ^{60}Ni – для получения ^{57}Co [5], ^{62}Ni – при синтезе радиоактивного изотопа ^{63}Ni для компактных источников питания микроваттной мощности с долгим сроком службы [5, 6]. Индивидуальные изотопы никеля также могут представлять фундаментальный интерес для изучения изотопных эффектов в конструкционных материалах [2, 7].



Для получения изотопов никеля методом ультрацентрифугирования в качестве рабочего вещества благодаря высокому давлению пара, относительной химической и термической устойчивости, моноизотопности фтора и фосфора используется тетраakis(трифторфосфин) никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [6, 8-10].

Для указанных областей применения необходим $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ высокой чистоты, однако информация о примесном составе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, методах его очистки и получении высокочистого вещества в научной литературе отсутствует. Имеется одна публикация о качественном примесном составе паровой фазы образца $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, полученного по реакции никеля с фторидом фосфора (III) [11]. Основными молекулярными примесями в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ являются углеводороды, галогениды фосфора и смешанные алкил-фторфосфиновые производные никеля, однако в работе [11] не приводится количественное содержание указанных примесей, также не исследован примесный элементный состав вещества. В связи с этим изучение примесного состава, получение и характеристика высокочистых образцов $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ является актуальной задачей.

Примеси в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ можно разделить на четыре группы, каждая из которых предполагает индивидуальные подходы для исследования и выделения.

К первой группе относятся примеси химических элементов – схожих по свойствам металлов и неметаллов, обладающих высоким сродством к никелю. В [11] при анализе образца никеля методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) установлено, что наибольший примесный вклад вносят следующие химические элементы (мг/кг): Fe (236 ± 8), P (до 58 ± 6), Cu (16.0 ± 2.0), As (29.0 ± 2.0), Ag (11.1 ± 0.3), Sb (11.0 ± 1.0), Bi (10.9 ± 0.3), Co (7.0 ± 2.0) [12]. Лимитируемыми примесями в изотопах никеля являются медь, железо, кобальт [13], изотопы которых вступают в параллельные радиопревращения и загрязняют получаемые целевые нуклиды.

Реакция получения $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ведется в избытке трифторида фосфора, он является основным загрязняющим прекурсором и относится ко второй группе примесей. Трифторид фосфора обладает давлением насыщенных паров более $1 \cdot 10^4$ мм рт. ст., что негативно сказывается на процессе ультрацентрифугирования [7], поэтому примесь PF_3 является для $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ лимитируемой. Для очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ от трифторида фосфора используют дистилляционный метод и метод газовой сепарации на каскаде центрифуг [7].

К третьей группе примесей относятся предельные и ароматические углеводороды, их производные и галогенуглеводороды, наличие которых обусловлено содержанием данных примесей в исходных веществах. Их содержание варьируется на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-4}$ масс.%. Данные примеси могут вступать в реакции с никелем, при этом вытесняя PF_3 и образуя комплексы вида $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OR})$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{R})$ (R – углеводородный радикал) [11]. Уменьшение количества данных примесей снизит вероятность получения смешанных фторфосфиновых–углеводородных комплексов, наличие которых негативно влияет на процесс ультрацентрифугирования.

Четвертую группу составляют примеси распространенных (постоянных) газов (O_2 , N_2 , Ar и др.), наличие которых увеличивает общее давление смеси и снижает эффективность изотопного разделения.



Исходя из физико-химических свойств основы и рассмотренных примесей, можно предположить, что дистилляционный метод является перспективным для очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Целью работы является определение равновесных коэффициентов разделения жидкость – пар для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примесь и получение образцов высокочистого $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ дистилляционным методом.

Основная часть

Для проведения опытов по дистилляционной очистке использовали $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, полученный по реакции никеля и трифторида фосфора по методике, предложенной в работе [14]. Для получения высокочистого образца исследуемый $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ загружали в ампулу из молибденового стекла объемом 150 см³ и проводили дистилляцию при температуре 298 К со скоростью испарения 8.0 ± 0.2 мкл/мин с отбором целевой средней фракции. Полученные образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Agilent 6890/MSD 5973N. Ввод пробы проводили с использованием вакуумируемой системы дозирования, дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5.

Содержание молекулярных примесей в исходном образце и образце, полученном после дистилляционной очистки, определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Результаты определения представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что концентрация примесей варьировалась в диапазоне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-1}$ мол.%, при этом наблюдалось существенное снижение концентрации примесей.

Таблица 1. Содержание молекулярных примесей в исходном и очищенном образцах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и полученные коэффициенты разделения жидкость – пар для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примесь

Примесь	Содержание в исходном образце $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, мол.%	Содержание в полученном образце $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, мол.%	α
PF_3	0.632	$3.2 \cdot 10^{-3}$	26.3
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.149	$6.5 \cdot 10^{-4}$	3.6
CH_2Cl_2	0.601	$1.1 \cdot 10^{-4}$	3.1
$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.015	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.2
3-этилгексан	0.003	$3.1 \cdot 10^{-5}$	2.0
3-метилгексан	0.002	$5.0 \cdot 10^{-5}$	2.0
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$	0.147	$1.1 \cdot 10^{-3}$	3.7
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	0.007	$9.7 \cdot 10^{-5}$	1.8
2,2-диметилгексан	0.009	$7.7 \cdot 10^{-4}$	2.0

Общая мольная доля указанных примесей в полученном образце не превышает $5 \cdot 10^{-3}\%$, массовая доля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ составляет более 99.998%.

Содержание примесей химических элементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью одноколлекторного масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 [15].



Результаты определения представлены в таблице 2. Концентрация примесей варьировалась в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^1$ ppmw.

Таблица 2. Содержание примесей химических элементов в исходном и очищенном образцах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$

Примесь	Исходное содержание, ppmw	Содержание в полученном образце, ppmw	Примесь	Исходное содержание, ppmw	Содержание в полученном образце, ppmw
Al	0.6	0.1	Mo	0.01	<0.004
As	0.03	0.001	Na	2	<1
B	0.5	<0.05	Nb	0.005	<0.001
Ba	0.03	<0.02	Pb	0.002	<0.001
Bi	0.002	<0.00003	Sb	0.001	<0.001
Cd	0.004	<0.001	Si	20	0.3
Cd	0.05	0.002	Sr	0.05	0.003
Co	0.01	0.005	Ta	0.006	0.002
Cr	0.005	<0.001	Te	0.04	0.002
Cu	0.06	<0.01	Ti	0.1	0.005
Fe	0.1	<0.01	Tl	0.0005	<0.0003
Ga	0.05	0.002	U	0.00002	<0.00003
In	0.003	<0.001	V	0.1	<0.005
Lu	0.003	<0.002	W	0.003	<0.002
Mg	0.2	<0.03	Zn	0.05	0.01
Mn	0.002	<0.001	–	–	–

При сравнении данных из таблицы 2 можно сделать вывод о существенном снижении содержания всех примесей химических элементов, в том числе лимитируемых примесей железа и меди.

Опыты по определению значений эффективного коэффициента разделения жидкость – пар в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси проводили методом релеевской дистилляции на установке, схема которой приведена в работе [16]. Основными узлами установки являются стеклянная ампула с модельной смесью и магнитной мешалкой, помещенная в термостат, и приемный баллон, охлаждаемый жидким азотом. Скорость испарения модельной смеси регулировали при помощи вентиля тонкой регулировки и контролировали по показаниям образцового вакуумметра ВО 11201. Опыты проводили при температуре 298 К, продолжительность опытов составляла 5-300 мин. Состав смесей определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

Значения эффективных коэффициентов разделения жидкость – пар α для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси рассчитывали по формуле Релея [16, 17]:

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\alpha-1},$$

где V_0 , x_0 , V , x – объем жидкости и концентрация примеси в перегонной колбе до перегонки и после перегонки соответственно.

Графики зависимости эффективного коэффициента разделения от обратной скорости испарения для ряда примесей в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ представлены на рис. 1. Значение равновесного α находили путем экстраполяции зависимости эффективного



коэффициента разделения от обратной скорости испарения к нулевой скорости испарения.

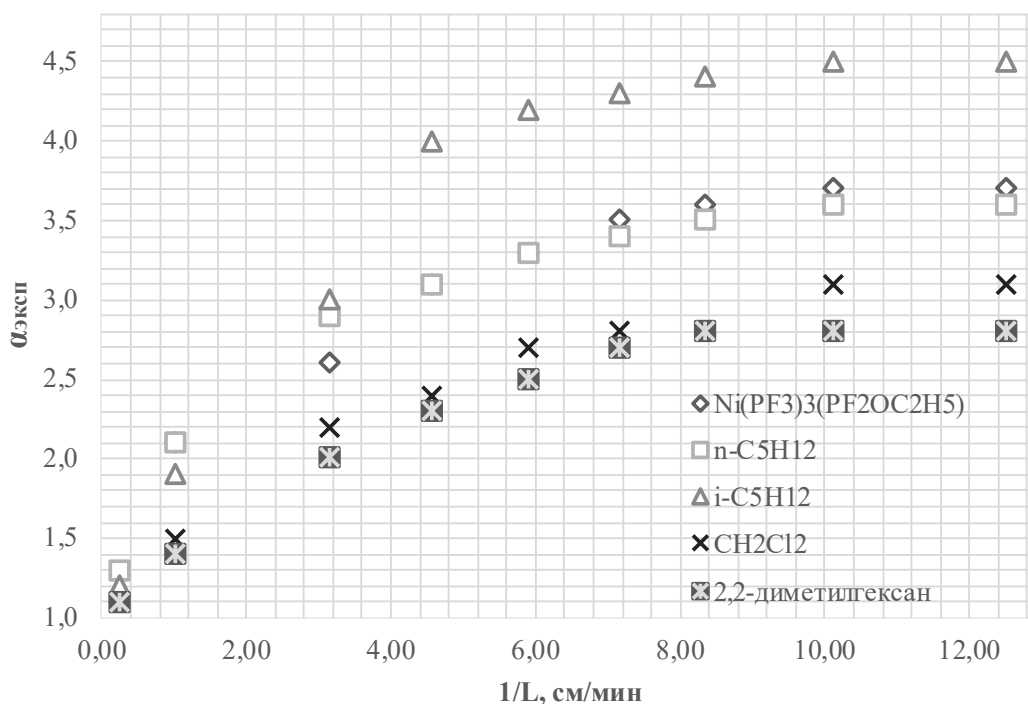


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента разделения пар – жидкость в системе $\text{Ni(PF}_3)_4$ – примеси от обратной скорости испарения $1/L$

Для получения образцов высокочистого $\text{Ni(PF}_3)_4$ применяли многократную перегонку исходной смеси с отбором порций дистиллята и кубового остатка [16, с. 58]. При перегонке исследовали распределение примесей пентана и $\text{Ni(PF}_3)_3(\text{PF}_3\text{OR})$ в зависимости от доли отобранного вещества. Исходный $\text{Ni(PF}_3)_4$ объемом 100 мл заливали в стеклянную ампулу и перегоняли при температуре 298 К в охлаждаемую жидким азотом приемную ампулу. После отбора около 10 см³ жидкости приемную ампулу отсоединяли и заменяли на следующую. В результате были получены десять образцов $\text{Ni(PF}_3)_4$ в виде двухфазной системы и твердый нелетучий порошкообразный остаток. Состав жидкой и паровой фаз образцов определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

По результатам исследования строили кривые распределения примесей в зависимости от доли отобранного вещества, которые приведены на рис. 2.

Согласно рис. 2 видно, что оптимальной схемой проведения процесса является отбор 20 – 30% фракций, обогащенных более летучими примесями, выделение 30 – 40% целевых средних фракций и дальнейший отброс кубовых фракций.

Твердый остаток растворяли в разбавленной азотной кислоте марки «ХЧ», полученный раствор высушивали на танталовой подложке при температуре 300 °С, после чего определяли элементный состав методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 по методике, приведенной в работе [18]. Элементный состав твердого остатка представлен в таблице 3.

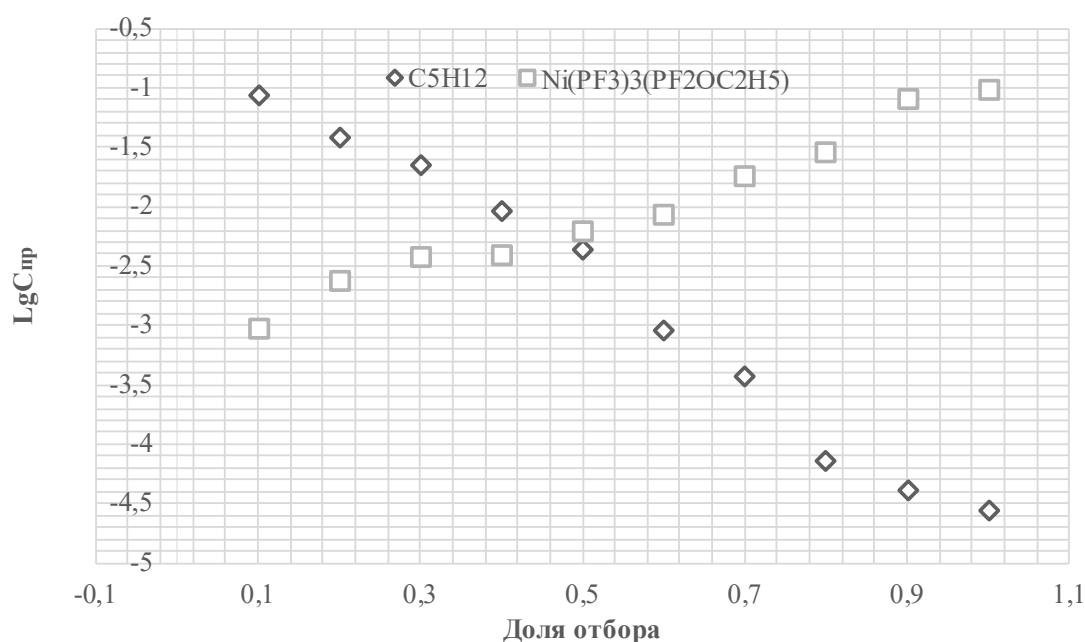


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации примеси от доли отобранного вещества для системы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси

Таблица 3. Результаты анализа нелетучего остатка

Элемент	C, ат.%	Элемент	C, ат.%
B	0.05	Cl	0.08
C	3.6	K	0.1
O	> 30	Ca	0.007
Na	0.05	Ti	0.01
Mg	0.0007	Mn	0.008
Al	0.02	Cr	0.08
Si	12	Fe	0.4
S	0.04	Co	0.0005
Cu	0.002	–	–

Из таблицы 3 видно, что основными химическими элементами в составе нелетучего остатка являются кислород, кремний и углерод. Наличие этих химических элементов позволяет предположить, что основным составляющим остаток соединением является SiO_2 , источником которого служит стеклянная аппаратура.

Выводы и рекомендации

Методом релеевской дистилляции определены коэффициенты разделения жидкость – пар для примесей PF_3 , $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, CH_2Cl_2 , $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 3-этилгексан, 3-метилгексан, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 2,2-диметилгексан. Дистилляционным методом получен образец высокочистого $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ с содержанием молекулярных примесей фторида фосфора, дихлорметана, алканов, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$ на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мол.% и примесей химических элементов на уровне $n \cdot 10^1$ – $n \cdot 10^{-5}$ ppmw.



Список источников

1. **Makhatadze G.V., Schiller M., Bizzarro M.** High precision nickel isotope measurements of early Solar System materials and the origin of nucleosynthetic disk variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2023, 343, 17-32. DOI: 10.1016/j.gca.2022.12.020.
2. **Баранов В.Ю.** Изотопы: свойства, получение, применение. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2005, 600 с.
3. **Klein C.B., Costa M.** Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition). *Volume II: Specific Metals*, 2022, 615–637.
4. **Хорасанов Г.Л., Иванов А.П., Блохин А.И., Демин Н.А.** Высоконикелевые стали, обедненные изотопом никель-58, для оболочек твэлов быстрых реакторов. *Вопр. атом. науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2006, 2(67), 229-232.
5. **Uhm Y.R., Choi B.G., Kim J.B., Jeong D.H., Son K.J.** Study of a betavoltaic battery using electroplated nickel-63 on nickel foil as a power source. *Nucl. Eng. Technol.*, 2016, 48(3), 773-777. DOI: 10.1016/j.net.2016.01.010.
6. **Харитонов И.Д., Мазгунова В.А., Бабаин В.А., Костылев А.И., Меркушкин А.О., Шемухин А.А., Балакшин Ю.В., Кожемяко А.В., Калмыков С.Н., Магомедбеков Э.П.** CVD-технология производства атомных источников на основе Ni. *Радиохимия*, 2018, 60(2), 143-147.
7. **Балдохин Ю.В., Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Бурназян М.А.** Окисление железа с разным содержанием изотопов. *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*, 2015, 56(2), 91-97.
8. **Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Е., Палиенко А.А., Совач В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А.** Патент РФ № 2748573 С1, 2021.
9. **Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П.** Разделение изотопов никеля в процессе заполнения каскада газовых центрифуг с различным количеством ступеней. *ТОХТ*, 2019, 53(2), 146-151. DOI: 10.1134/S0040357119020131.
10. **Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Обедин А.А., Жабин А.Ю., Парецкова С.А., Томарев А.Н., Кудрина Ю.В., Григорьева В.А.** Патент РФ № 2650955 С1, 2018.
11. **Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Трошин О.Ю., Буланов А.Д.** Идентификация примесей в тетракис(трифторфосфине) никеля с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. *АиК*, 2018, 22(3), 253-258. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.010.
12. **Алексеев А.В., Якимович П.В., Кваченок И.К.** Определение примесей в никеле методом ИСП-МС. *Труды ВИАМ*, 2020, 2(86), 101-108. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42392009> (Дата обращения 29.01.2025).
13. **Топоров Ю.Г., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Казаков Л.Л., Андреев О.И., Андрейчук Н.Н., Корнилов А.С., Ротманов К.В.** Получение препарата никеля-63 для источников тока. *Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР*, 2018, 2, 34-40.
14. **Прусаков В.Н., Петров Ю.В., Симонов Н.Ф., Хрусталева Б.В.** Патент SU 1061391, 1987.
15. **Отопкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю.** Применение внутреннего стандарта при изотопном анализе высокообогащенного кремния-28 методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. *АиК*, 2021, 25(2), 98-109. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.009.
16. **Troshin O.Yu., Bulanov A.D., Chernova O.Yu.** Liquid-Vapor Equilibria in the $\text{SiCl}_4\text{-A}$ ($\text{A} = \text{SiCl}_4\text{-nFn}$ ($n = 1\text{-}4$) Impurity) Systems. *Inorg. Mater.*, 2018, 54, 840-843. DOI: 10.1134/S0020168518080162.
17. **Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.** Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для вузов. М.: «Высшая школа». 1974, 160 с.
18. **Ковалев И.Д., Потапов А.М., Буланов А.Д.** Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии. *Масс-спектрометрия*, 2004, 1(1), 37-44.

Поступила в редакцию 19.12.2024

Одобрена после рецензирования 27.01.2025

Принята к опубликованию 05.02.2025



Научная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-55-64

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА НА ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО СОСТАВА И СВОЙСТВ

Р.Ю. Ковалев

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник

¹ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», 650991, Россия, Кемерово, Советский проспект, д. 18, Kovaleviuhm@yandex.ru

Ключевые слова:

каменноугольный пек, термоокисление, температура размягчения, выход пека, фракционный состав, связующий пек.

Аннотация. В работе проведена серия экспериментов по получению пеков с повышенной температурой размягчения $T_p = 110-120$ °С методом низкотемпературного термоокисления (до 300 °С) электродного каменноугольного пека категории В ($T_p = 91$ °С). Определены условия термоокисления, при которых получены данные типы пеков. Также установлены зависимости температуры размягчения и выходы продуктов термоокисления от длительности процесса и скорости расхода воздуха.

Для цитирования:

Ковалев Р.Ю. Влияние термоокисления электродного пека на изменения его состава и свойств // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 55-64. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Каменноугольный пек – остаток разгонки каменноугольной смолы на фракции (легкая фракция ($T < 170$ °С); фенольная фракция ($T = 170-210$ °С); нафталиновая фракция ($T = 210-230$ °С); поглотительная фракция ($T = 230-270$ °С); антраценовая фракция ($T = 270-360$ °С); каменноугольный пек ($T < 360$ °С)). Изучение структуры и свойств каменноугольного пека, методов его получения имеет большие перспективы для получения новых технологий в производстве электродного пека [1].

Основное применение каменноугольных пеков – связующее для электродных изделий и анодной массы. В качестве связующего для анодной массы применяют в основном электродные пеки категорий Б1, В [2]. Большую перспективу имеют в качестве связующего, пеки с повышенной температурой размягчения $T_p > 100$ °С и высокотемпературные пеки. За рубежом в качестве связующего для анодной массы применяется пек с $T_p = 110-115$ °С [3, 4]. Данный тип связующего хорошо себя зарекомендовал в получении электродов и анодной массы согласно результатам, представленным в работе [4].

В работах [5-7] установлено, что пеки с повышенной температурой размягчения снижают разрушаемость анодной массы, а именно для пеков с температурой



размягчения $T_p = 100-110$ °С анодная масса имеет максимум прочности сжатия и минимум удельного электрического сопротивления. Экспериментально показано в работах [5-7], что для пеков с $T_p = 110-120$ °С значение вязкости было выше по сравнению с электродными пеками. Установлено, что при $T = 140$ °С для данных типов пека происходит рост вязкости с 200 до 500 Па·с, а также увеличение поверхностного натяжения с 46 до $48 \cdot 10^{-3}$ Н·м и повышение выхода кокса с 87 до 90,6% [5-7]. Для пеков с $T_p = 105-120$ °С содержание α_2 и β -фракций, определяющих вяжущие свойства пека, имело максимальные значения [5-7]. Также согласно исследованиям авторов в работах [5-7], снижение прочности для данных пеков связано с ростом α_1 -фракции. В работе [8] показано, что шихта для анодной массы, представленная в виде пекококсовой композиции на основе связующего из высокотемпературного пека, имела высокую пластичность и вязкость по сравнению с пекококсовыми композициями на основе электродных пеков.

Существует множество работ, посвященных получению данных пеков. В работах [9, 10] пек-связующее получен методом термического окисления антраценовой фракции с добавками углей 2Б (8,3%) и Д (4,8%). Пеки имели температуры размягчения 111 °С – для пека, полученного из антраценовой фракции с добавками угля марки 2Б, и 120 °С – для пека с добавками угля марки Д [9, 10].

В работе [11] получен пек-связующее с $T_p = 112$ °С методом термического окисления каменноугольной смолы с добавлением резиновой крошки -5% по массе. В работе [12] пек связующее с $T_p = 114$ °С, $\alpha = 43,7$, $\alpha_1 = 7,8$ получен экстрагированием угля ГЖ в антраценовом масле в соотношении 1/2. В работе [13] получены пеки связующие методом термического растворения углей Г и Ж в антраценовом масле с последующим термоокислением. Кроме того, получен пек с $T_p = 119$ °С из угля марки Г и пек с $T_p = 111$ °С из угля марки Ж соответственно [13].

Следует также отметить перспективы получения пеков-связующих из смолы полукоксования. В работе [14] получен пек с $T_p = 120$ °С, $\alpha = 34,8\%$ и $\alpha_1 = 0,2\%$ методом дистилляции смолы полукоксования до 410 °С и выдержкой при данной температуре в течение часа. Единственным недостатком данного пека был высокий выход летучих веществ 64% [14]. В работе [15] методом термоокисления смолы полукоксования в течение 30 мин расход воздуха 20 л/кг получен пек-связующее с $T_p = 104$ °С с содержанием бенз[а]пирена в 20 раз ниже, чем у каменноугольного электродного пека.

Особый интерес и перспективу применения в качестве связующего представляют пеки, полученные смешением продуктов коксохимической промышленности с нефтепродуктами. В [16-19] показано, что нефтяные и нефтекаменноугольные пеки имеют низкое содержание бенз[а]пирена по сравнению с каменноугольными пеками. В работе [19] получены связующие нефтекаменноугольные пеки, пек с $T_p = 116$ °С получен при смешении каменноугольного и нефтяного в соотношении 70/30, а пек с $T_p = 119$ °С получен в соотношении компонентов 55/45. В работе [20] получен пек с $T_p = 110$ °С в результате смешения каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза



85:15% с дистилляцией до 410 °С и последующим термоокислением при $T = 275$ °С в течение 4-х часов и скоростью расхода воздуха 26,4 л/кг.

В работах [7, 21] пеки-связующие получали методом термоокисления среднетемпературных пеков. В работе [22] пек с $T_p = 111$ °С получали термопрепарированием (температура процесса 410 °С, длительность 3 часа) пека с температурой размягчения 65,8 °С при низкотемпературном термоокислении данного пека в течение 3 часов, в результате был получен пек с температурой размягчения 117 °С. Результаты указывают на преимущество метода термоокисления среднетемпературного пека над другими методами в получении пеков-связующих.

Следует уделить внимание получению данных пеков с помощью термоокисления низкотемпературных или мягких пеков. В работе [23] методом термического окисления низкотемпературного пека с $T_p = 46$ °С в течение 4 часов при температуре 350 °С получен пек с $T_p = 112$ °С и содержанием $\alpha = 37,1\%$. Данные результаты показывают перспективу получения пеков-связующих методом термического окисления низкотемпературных и среднетемпературных пеков.

В данной работе будет проведен ряд экспериментов по низкотемпературному термоокислению электродного пека категории В для получения пеков с $T_p = 110-120$ °С. Известно, что при данном типе термоокисления снижается содержание бенз[а]пирена в конечном продукте согласно результатам работ [24, 25]. Данные утверждения определяют актуальность работы.

Впервые определены оптимальные условия получения пека с повышенной $T_p = 110-120$ °С путем термоокисления электродного пека категории В. Впервые установлены зависимости T_p и выходов получаемых пеков от длительности и скорости расхода воздуха при термоокислении электродного пека категории В. Приведенные выше утверждения определяют новизну данной работы.

Цели данной работы: Получить зависимости выходов пеков и их температуры размягчения от длительности низкотемпературного термоокисления электродного пека категории В. Определить условия, при которых методом низкотемпературного термоокисления электродного пека категории В можно получить пеки с $T_p = 110-120$ °С. Определить данные технического анализа для полученных пеков с повышенной температурой размягчения.

Описание материалов, экспериментальной установки и методов исследования

В данной работе пеки будут термообработываться под воздействием воздуха на установке, показанной на рис. 1. Ранее данная установка использовалась для получения высокотемпературного пека в работах [26, 27].

Пек помещали в цилиндрический реактор объемом 4 л, высотой 15 см, диаметром 10 см (5). Воздух подавался компрессором (1) и проходил через цилиндрическую трубку (4) диаметром 9 мм для окисления и перемешивания расплавленного пека с отгонкой дистиллятов. Под действием воздуха из трубки (4) происходило термоокисление пека, и отработанные газы-дистилляты удалялись из реактора.

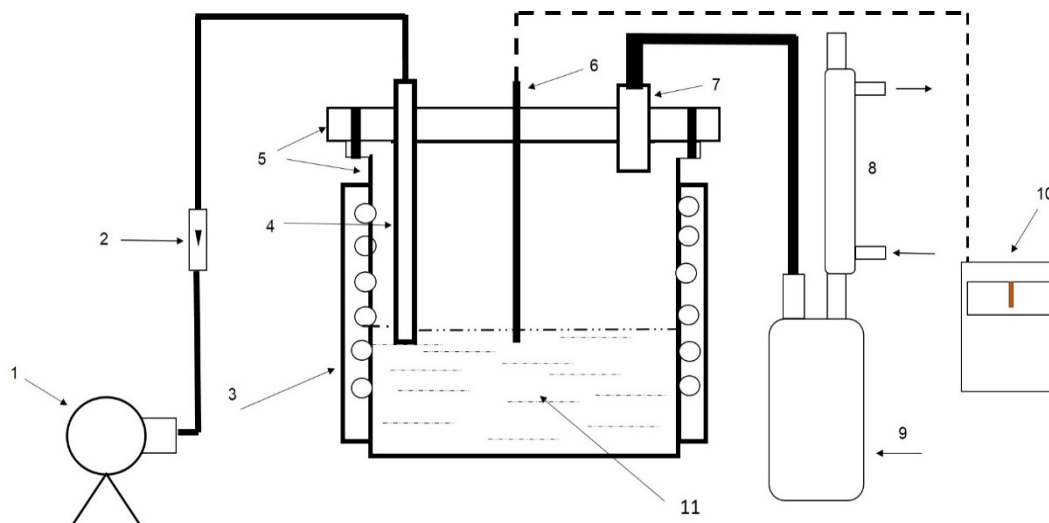


Рис.1 Схема установки по термоокислению пека [27].

1 – компрессор; 2 – ротаметр; 3 – электрическая печь; 4 – цилиндрическая трубка для окисления; 5 – цилиндрический реактор с прикрепленной к нему винтами крышкой; 6 – термопара; 7 – отводная труба для выхода отработанных газов и дистиллятов; приемник дистиллятов; 8 – холодильник; 9 – сборник дистиллятов; 10 – терморегулятор; 11 – пек.

Использовался электродный каменноугольный пек категории В (АО «Алтай-Кокс») с температурой размягчения $T_p = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проведены серии экспериментов с разными длительностями процесса термоокисления до максимальной температуры процесса $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скоростями расхода воздуха Q (расход воздуха рассчитывали по следующей формуле: $q = \frac{Q}{t \times m}$, где t – длительность термоокисления, m – масса навески пека).

Из результатов фракционного состава полученных пеков определены параметры продуктов термического окисления электродного пека категории В. Температуру размягчения T_p полученных пеков определяли по методу «Кольцо и стержень» (ГОСТ 9950-83), а содержание нерастворимых в толуоле веществ α -фракции по ГОСТ 7847. Содержание нерастворимой в толуоле и хинолине α_1 -фракции определяли по ГОСТ 10200 методом центрифугирования. Содержание α_2 -фракции определяли по следующей формуле: $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. Технический анализ проводили по известным методикам, выход летучих веществ X определяли по ГОСТ 9951-73, зольность пеков определяли по ГОСТ 7846-73.

Получение пеков с повышенной температурой размягчения

Эксперименты по получению пеков с повышенной температурой размягчения $T_p = 110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводились на установке рис. 1. Для получения пека использовалась навеска $m = 250\text{ г}$. Начальная температура эксперимента – $25\text{--}27\text{ }^{\circ}\text{C}$, при достижении температуры нагрева $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ подавался воздух с компрессора. Окислительная трубка находилась в непосредственном контакте с образцом. В опытах происходило перемешивание с воздухом расплавленного пека, что обеспечивало однородность исходного продукта. Заданы скорости расхода воздуха Q равные 40; 70; 100 л/час. Получены зависимости выходов пека W от длительности процесса термоокисления (рис. 2).

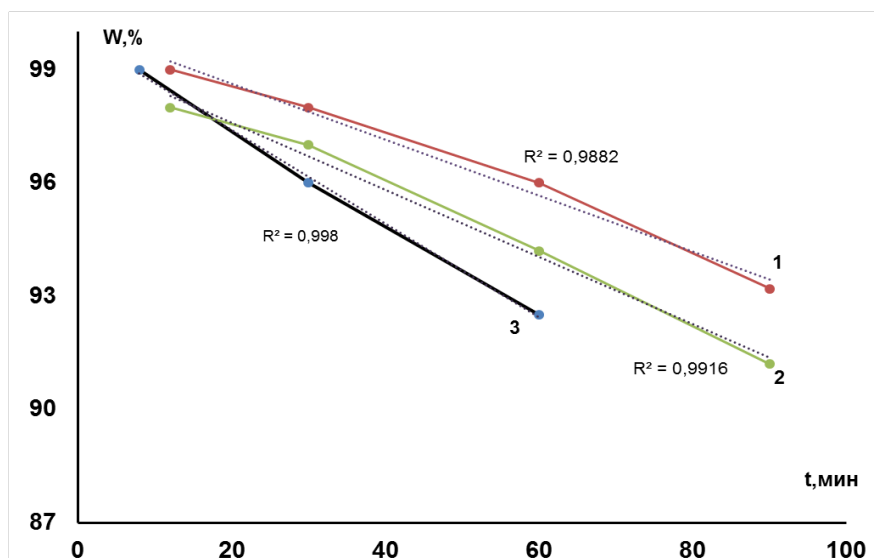


Рис. 2. Зависимость выходов пека W после низкотемпературного термоокисления от длительности процесса для разных скоростей расхода воздуха: 1 – $Q = 40$ л/ч; 2 – $Q = 70$ л/ч; 3 – $Q = 100$ л/ч.

Из рис. 2 видно, что с увеличением длительности термоокисления происходит уменьшение выхода пека. Также выход пека уменьшался с увеличением скорости расхода воздуха. Минимальное значение $W = 92,5\%$ соответствовало $Q = 100$ л/ч и длительности 60 мин. При длительностях процесса $t > 40$ мин зависимости для $Q = 70$ и 100 л/ч (кривые 2 и 3) монотонно убывали, и зависимость от длительности была линейной. Зависимость W для кривой 1 имела резкий спад при $t = 60$ мин, связанный с уменьшением значения W с 96 до 93% при увеличении длительности до 90 мин.

Для подробного исследования рассмотрим зависимость выхода пека от расхода воздуха. На рис. 3 представлена зависимость выхода пека после низкотемпературного термоокисления от расхода воздуха q .

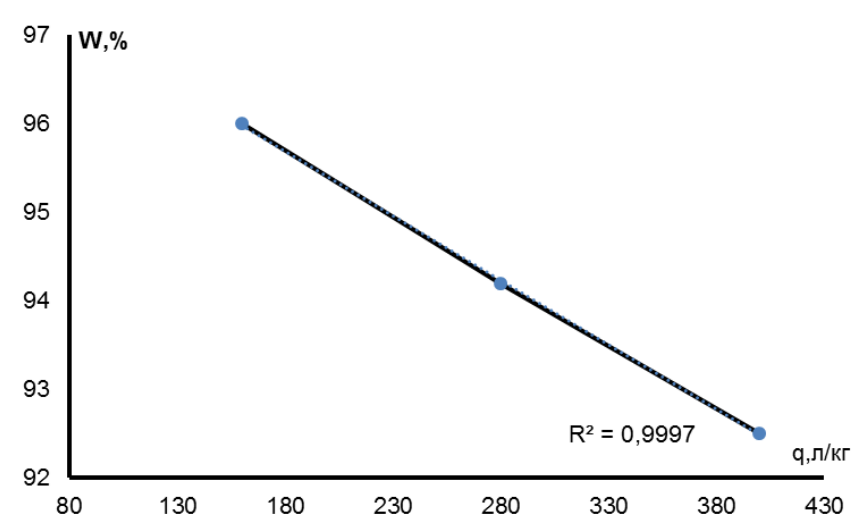


Рис. 3. Зависимость выходов пека W после низкотемпературного термоокисления (длительность 1 ч) от расхода воздуха q .

Из рис. 3 видно, что выход пеков W при термоокислении электродного пека категории В в течение 1 часа линейно уменьшался с 96 до 92,5% при увеличении расхода воздуха с 160 до 400 л/кг.



На рис. 4 представлена зависимость T_p от длительности термоокисления.

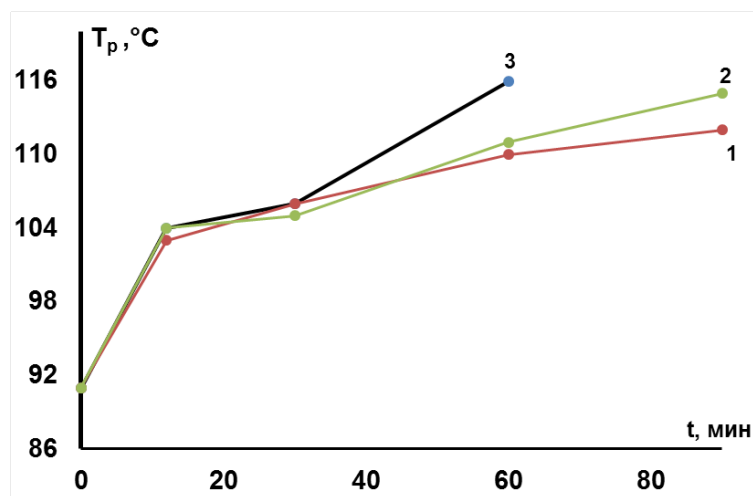


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения продуктов низкотемпературного термоокисления от длительности процесса: 1 – $Q = 40$ л/ч; 2 – $Q = 70$ л/ч; 3 – $Q = 100$ л/ч.

Из рис. 4 виден резкий рост T_p от 91 до 103 °C для $Q = 40$ л/ч и до 104 °C для $Q = 70$ и 100 л/ч. Увеличение T_p от 104 до 106 °C при длительности от 12 до 30 мин слабо зависело от скорости расхода воздуха. Для $Q = 100$ л/ч и увеличении длительности процесса до 60 мин наблюдается резкий рост T_p до 116 °C, в то время как при $Q = 40$ и 70 л/ч температуры размягчения составляли 110 и 111 °C соответственно. При увеличении длительности с 60 до 90 мин происходило увеличение T_p до 115 °C при $Q = 70$ л/ч. Для данной длительности при $Q = 40$ л/ч T_p составляла 112 °C.

Также для детального рассмотрения изменений значения T_p от скорости расхода воздуха следует обратить внимание на зависимость от величины расхода воздуха. На рис. 5 представлена зависимость T_p после низкотемпературного термоокисления электродного пека В от расхода воздуха q .

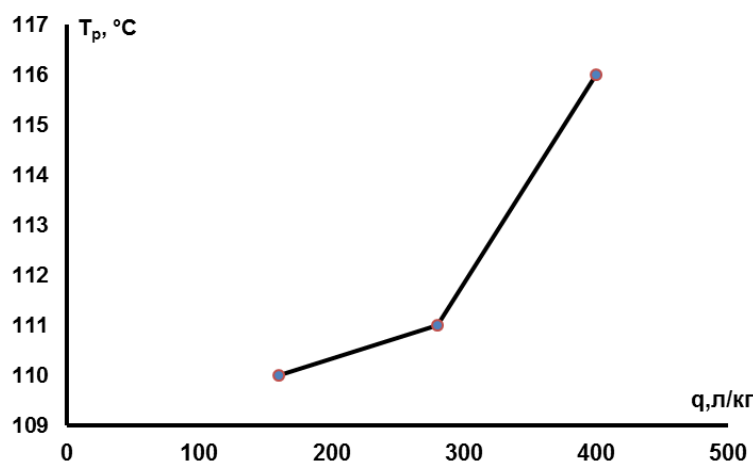


Рис. 5. Зависимость T_p для пеков после низкотемпературного термоокисления (длительность 1 ч) от расхода воздуха q .

Из рис. 5 видно, что значение T_p увеличивалось с 110 °C до 116 °C при увеличении расхода воздуха с 160 до 400 л/кг при термоокислении электродного пека категории В в течение 1 часа.



Получены интересующие нас пеки при термоокислении 90 мин со скоростью расхода воздуха 40 л/ч (пек В_{Т1}) и 70 л/ч (пек В_{Т2}). И пеки В_{Т3}, В_{Т4} и В_{Т5} полученные термоокислением длительностью 60 мин, со скоростями расхода воздуха 40, 70 и 100 л/ч.

Таблица 1. Данные пеков, полученных низкотемпературным ТО среднетемпературного пека

№	Название	t, мин	Q, л/ч	W, %	T _p , °C	α ₁ , %	X, %
1	Электродный пек В				91	7,5	53,0
2	В _{Т1}	90	40	93,0	112	7,6	49,6
3	В _{Т2}	90	70	91,2	115	7,5	45,1
4	В _{Т3}	60	40	96,0	110	7,5	49,8
5	В _{Т4}	60	70	94,2	111	7,6	45,3
6	В _{Т5}	60	100	92,5	116	7,5	45,5

Как видно из табл. 1, содержание α₁-фракции для всех пеков оставалось практически неизменным по сравнению с исходным электродным пеком вне зависимости от скорости расхода воздуха и длительности процесса. Для пека В_{Т1} определяли содержание α-фракции. Установлено, что по сравнению с исходным пеком, рост α-фракции (рост α₂-фракции с 26,8 до 34) был невысоким от 34,3 до 41,5%. Рост α₂-фракции в свою очередь увеличивает суммарное значение β+α₂-фракций, определяющих вязущие свойства пеков.

Выход летучих веществ X уменьшался с 53,0% до ~ 49% для В_{Т1} и В_{Т3} при термоокислении с Q = 40 л/ч. Также значение X уменьшалось с 53 до ~ 45% для В_{Т2}, В_{Т4} и В_{Т5} при термоокислении с Q = 70 и 100 л/ч. Значение зольности в процессе термоокисления не менялось и оставалось идентичным значению для исходного пека ~ 0,15%.

Пеки В_{Т2} и В_{Т5} получали при минимальной длительности 60 мин, но с высокой скоростью расхода воздуха 70 и 100 л/ч. Увеличение Q до 70 и 100 л/ч дает возможность получать пеки с T_p = 115 °C и T_p = 116 °C при сокращении t до 60 мин.

Обсуждение и заключение

Рассмотрим зависимость изменения T_p от длительности низкотемпературного термоокисления (рис. 4). При длительности t = 12 мин происходит резкое увеличение T_p до 104 °C. Также рост T_p до величин 101 °C и 103 °C наблюдался при термоокислении до T = 275 °C, в первом случае за время t = 5 мин и Q = 40 л/ч, во втором случае за t = 3 мин и Q = 100 л/ч соответственно. Для пека в первом случае содержание α-фракции увеличивалось с 34 до 37%, а содержание α₂ увеличивалось с 26,5% до 29,5%.

Пеки с T_p = 110 °C и 111 °C получены при низкотемпературном термоокислении длительностью 60 мин при Q = 40 и 70 л/ч. Увеличение Q от 40 до 70 л/ч для данного периода термоокисления приводило к увеличению интенсивности размешивания расплавленного пека, отделению дистиллятов (о чем может свидетельствовать уменьшение выхода пека W с 96 до 94% (рис. 2) и уменьшению выхода летучих веществ X (см. табл. 1)), но не способствовало увеличению интенсивности химических реакций. Исходя из этого для повышения T_p для продукта термоокисления при Q = 70 л/ч требуется увеличение длительности термоокисления t с 60 до 90 мин.



Увеличение t до 90 мин для $Q = 70$ л/ч приводило к увеличению T_p для пека B_{T2} ($T_p = 115$ °С) по сравнению с пеком B_{T1} ($T_p = 112$ °С), полученном при $Q = 40$ л/ч. Увеличение Q до 100 л/ч обеспечивало эффективность размешивания расплавленного пека и способствовало увеличению числа реакций $\gamma \rightarrow \alpha_2$ в газовой фазе (согласно [28, 29]), что приводило к увеличению T_p до 116 °С в конечном продукте B_{T5} . Отсутствие роста α_1 -фракции связано с тем, что при низкотемпературном термоокислении не происходит разрыва C-C связей и нет возможности протекания реакций в жидкой фазе следующего типа $\beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$, приводящих к заметному росту вторичной α_1 -фракции, связанной с мезофазой [28, 29]. Аналогичный результат наблюдался ранее при термоокислении электродного пека В путем подачи воздуха к пеку через окислительный узел в [30]. Согласно результатам работ [30, 31], рост T_p в процессе термоокисления был связан с увеличением α_2 -фракции и уменьшением выхода летучих веществ Х.

Повышение расхода воздуха с 160 до 400 л/кг при термоокислении электродного пека категории В уменьшало выход пека с 98 до 92% (рис. 3) и приводило к уменьшению выхода летучих веществ Х с 49 до 45%.

Выводы

1. Получена зависимость температуры размягчения продуктов (пеков) термоокисления электродного пека категории В от длительности процесса.
2. Установлено, что T_p увеличивается, а выход пека уменьшается при увеличении расхода воздуха термоокисления электродного пека В.
3. Определены условия получения пеков с $T_p = 110-120$ °С путем термоокисления электродного пека категории В.
4. Экспериментально показано, что у пеков, полученных после низкотемпературного термоокисления пека категории В, не происходило увеличения содержания α_1 -фракции при увеличении времени термоокисления до 90 мин, но происходило увеличение T_p .
5. Получен пек с $T_p = 112$ °С и содержанием α -фракции 41,5% с помощью низкотемпературного термоокисления пека категории В.
6. Пек с $T_p = 116$ °С получали при минимальной длительности 1 час, но при максимальной скорости расхода воздуха 100 л/ч.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № 1022041700072-4.

Список источников

1. Карпин Г. М., Вшивцев В. Г, Тесаловская Т. М. Заболотный А.И., Грабовский А.Э., Егоров В.Н. АС № 1765162 СССР. Способ переработки каменноугольной смолы, 1992.
2. Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M. Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke Chem.*, 2012, 55(9), 342-346. DOI: 10.3103/S1068364X12090098.



3. **Meier M.W.** Anodes: The Impact of Raw Material Quality and Anode Manufacturing Parameters on the Behaviour in Electrolysis. In The 23rd International Course on Process Metallurgy of Aluminium, Trondheim, 2004, P. 203.
4. **Бойтлер М., Пульс К.К.** Пат. РФ № 2288251. Связующее для электродов и анодов и способ его получения, 2006.
5. **Янко Э.Я.** Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках. *Цветмет*, 1981, 12, 73-76.
6. **Ицков М.Л., Свобода Р.В., Фролов В.И.** Влияние температуры размягчения связующих материалов на эксплуатационные характеристики анодной массы. *Цветмет*, 1983, 12, 33-35.
7. **Ицков М.Л., Дыблина Н.П., Денисенко В.И., Вегнер А.А., Сергин Е.И.** О влиянии альфа-фракции каменноугольного пека на эксплуатационные характеристики анодной массы. *Цветмет*, 1986, 8, 51-54.
8. **Шеррьюбле В.Г., Селезнев А.Н., Апалькова Г.Д.** Вязкопластические свойства масс на основе пеков с различной температурой размягчения. *Химия твердого топлива*, 2003, 5, 17-21.
9. **Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M.** New Materials for Binder-Pitch Production. *Coke Chem.*, 2019, 62(10), 464-467. DOI: 10.3103/S1068364X1910003X.
10. **Barnakov C.N., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Samarov A.P., Kozlov A.P.** Production of coal pitch by the oxidation of coal extracts in anthracene. *Coke Chem.*, 2016, 59(8), 313-315. DOI: 10.3103/S1068364X16080020.
11. **Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M., Naymushina T.M.** Pitch Production from Mixtures of Coal Tar and Rubber Crumbs. *Coke Chem.*, 2018, 61(8), 305-307. DOI: 10.3103/S1068364X18080033.
12. **Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н. Крак М.И., Довженко Н.Н., Бурюкин Ф.А.** Пат. РФ № 2614445. Способ получения угольного пека-связующего для производства анодной массы углеродных электродов, 2017.
13. **Marakushina E.N., Frizorger V.K., Lazarev D.G., Krak M.I., Kuznetsov P.N., Buryukin F.A.** Study of Alternative Methods for Preparing the Pitch Binder for the Anode Paste. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2016, 9(5), 714-723. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-5-714-723.
14. **Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Гурьев Н.Н., Крак М.И., Лазарев Д.Г., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А.** Пат. РФ № 2601766. Способ получения компаундного электродного пека для изготовления углеродных материалов и изделий из них, 2016.
15. **Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Крак М.И., Лазарев Д.Г., Барнаков Ч.Н., Самаров А.В., Вершинин С.Н., Хохлова Г.П., Козлов А.П., Исмагилов З.Р.** Пат. РФ № 2586135. Способ получения связующего пека, 2016.
16. **Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М., Селина Е.А.** Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*, 2012, 5(7), 752-759.
17. **Cutshall E., Mailet L.** Vertical stud Soderberg emissions using a petroleum pitch blend. *Light Met.*, 2006, 547-552.
18. **Perez M., Granda M., Garcia R., Menendez R., Romero E.** Preparation of binder pitches by blending coal-tar and petroleum pitches. *Light Met.*, 2001, 38, 573-579.
19. **Perez M., Granda M., Garcia R., Moinelo S.R., Romero M.E.** Petroleum derivatives as an alternative to binder coal-tar pitches. *Light Met.*, 2000, 531-536.
20. **Фризоргер В.К., Маракушина Е.Н., Пингин В.В., Крак М.И.** Пат. РФ № 2582411. Способ получения связующего для изготовления углеродных материалов и изделий из них, 2016.
21. **Чешко Ф.Ф., Шустиков В.И., Клешня Г.Г., Скрипченко Н.П.** Изучение влияния отдельных технологических факторов на процесс термоокислительной обработки среднетемпературного пека. *Углекислотный журнал*, 2018, 5, 7-16.
22. **Petrovykh A.P., Moskalev I.V., Kisel'kov D.M., Valcifer V.A., Strelnikov V.N.** Analysis and comparison of properties of air-blown and of thermally treated pitches. *Coke Chem.*, 2015, 58(1), 23-31. DOI: 10.3103/S1068364X1501007X.
23. **Choi K.H., Lee S.Y., Hong I., Son S., An J.C., Kim S.** Molecular-level investigation of coal-tar pitch treated by air blowing: Revealing the restructure of aromatic compounds via radical reactions. *Carbon*, 2023, 203, 377-385. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.11.022.



24. **Bermejo J., Fernández A.L., Prada V., Granda M. Menéndez R.** Monitoring the synthesis of new pitches from coal tar and its fractions by chromatography and related techniques. *J. Chromatogr. A*, 1999, 849(2), 507-519. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00608-1.
25. **Сидоров О.Ф.** Канцерогенная активность каменноугольных пеков в зависимости от технологии их получения. *Кокс и химия*, 2006, 6, 36-39.
26. **Ковалев Р.Ю., Гаврилюк О.М.** Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека. Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. С. 356-357.
27. **Ковалев Р.Ю., Никитин А.П.** Установка по получению высокотемпературного пека. Инновационные технологии и решения в промышленности: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием). Ишимбай-Стерлитамак: ФГБОУ ВО "Уфимский университет науки и технологий ", 2024. С. 396-398.
28. **Сидоров О.Ф.** Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека. *Кокс и химия*, 2002, 9, 35-43.
29. **Сидоров О.Ф.** Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч.3 Влияние условий окисления на характер термохимических превращений и структуру пека. *Кокс и химия*, 2004, 6, 24-30.
30. **Kovalev R.Yu., Gavriljuk O.M., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R.** Thermal Oxidation of Electrode Coal Pitch. *Coke Chem.*, 2023, 66(7), 351-354. DOI: 10.3103/S1068364X23700941.
31. **Ковалев Р.Ю.** Исследование зависимости температуры размягчения продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека от их состава. Химические проблемы современности 2024: Сборник материалов VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Донецк: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2024. С. 348-352.

Поступила в редакцию 23.10.2024

Одобрена после рецензирования 26.02.2025

Принята к опубликованию 13.03.2025



Научная статья

УДК 66-914.5

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-65-73

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)

Д. В. Ситанов, А. А. Шабанова, А. А. Прошян, И. А. Мошин

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент; Анна Андреевна Шабанова, магистрант; Арам Азатович Прошян, бакалавр; Иван Алексеевич Мошин, бакалавр
Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, sitanov@isuct.ru

Ключевые слова:

диафрагменный подводный разряд, медь, коллоидная система, наночастицы

Аннотация. Предложен способ агрегации частиц металлической меди в коллоидных водных растворах под действием подводного диафрагменного разряда (ПДР), возбуждаемого в звуковом диапазоне частот. Рассмотрены механизмы воздействия ПДР на коллоидный раствор металлической меди, стабилизированный поверхностно-активными веществами (ПАВ). Показано, что эти механизмы могут быть довольно сложными и многогранными, включающими в себя энергетическое, гидродинамическое, химическое и электрохимическое воздействия как на частицы меди, так и на молекулы ПАВ. Выяснено, что в результате краткосрочного плазменного воздействия на раствор удастся увеличить размеры частиц меди в среднем в 2-2,5 раза. При длительном воздействии плазмы на раствор коллоидная система разрушается, и в предельном случае может даже наблюдаться образование окислов меди.

Для цитирования:

Ситанов Д.В., Шабанова А.А., Прошян А.А., Мошин И.А. Мицеллярная экстракция меди с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 65-73. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Мицеллярная экстракция представляет собой относительно новый метод разделения веществ, основанный на использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ). В частности, этот подход нашел широкое применение для изоляции ионов металлов (зародышей новой фазы) из водных растворов [1, 2]. С развитием экологически безопасных процессов мицеллярная экстракция становится все более востребованной альтернативой традиционным методам извлечения. Благодаря высокой эффективности и относительной простоте мицеллярная экстракция ионов металлов нашла применение в аналитической химии, а также в водоподготовке и очистке сточных вод [3, 4]. В данной работе мицеллярная экстракция была использована для стабилизации водных коллоидных растворов меди. При этом предполагалось, что эффекты плазменного



воздействия на эту систему способны приводить к укрупнению частиц меди в растворе. В этой технологии важное значение имеют частицы ПАВ, которые снижают поверхностное натяжение межфазных границ, накапливаясь на этих границах. ПАВ делятся на три основных категории в зависимости от заряда их гидрофильной головки:

1. Анионные ПАВ – головка имеет отрицательный заряд. Это наиболее распространенные из всех ПАВ. К этой группе ПАВ относят лаурилсульфат натрия и лауретсульфат натрия. Отмечается их высокая активность, отличные очищающие и моющие свойства. В малых концентрациях безвредны для человека.

2. Катионные ПАВ – головка имеет положительный заряд. К этой группе ПАВ относят цетримония бромид, бензалкония хлорид, цетилпиридиний хлорид и др. Это отличные антимикробные вещества, способные нейтрализовать отрицательные заряды. Обычно они не совместимы с анионными ПАВ, так как могут образовывать нерастворимые осадки.

3. Неионные ПАВ – нет заряда на головке, поэтому они нейтральны. Примеры таких ПАВ: полисорбаты, этоксилированные спирты, блок-сополимеры (например, Pluronic), Тритон X-100. К особенностям таких ПАВ относят то, что они хорошо эмульгируют масла и жиры, используются в пищевой и косметической промышленности, меньше склонны к образованию пены, чем другие ПАВ, хорошо работают в широком диапазоне pH и совместимы с другими типами ПАВ.

Под головкой поверхностно-активного вещества понимают гидрофильную часть молекулы. Также отметим, что ПАВ состоят из двух основных частей: гидрофобного «хвоста» и гидрофильной «головки». То есть, гидрофильная головка – это та часть молекулы, которая взаимодействует с водой. По сути, головка определяет как ПАВ будет взаимодействовать с водой и другими веществами. Хорошая растворимость в воде и способность взаимодействовать с различными поверхностями делают ПАВ эффективными в различных приложениях, от моющих средств до биомедицинских применений [5].

Для успешной реализации методики экстракции меди из коллоидного раствора с использованием ПАВ важно понимать особенности мицеллярной схемы экстракции. Мицеллярная экстракция основана на способности ПАВ формировать агрегаты, называемые мицеллами, которые поглощают ионы металлов посредством различных видов взаимодействий, включая ионные, диполь-дипольные и гидрофобные. Особенность данного метода заключается в возможности экстракции без использования органических растворителей, что минимизирует их влияние на окружающую среду. Водные растворы ПАВ при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования образуют мицеллы, которые становятся способны захватывать ионы металлов. Ионы металлов взаимодействуют с полярными или заряженными группами ПАВ, находящимися в области «головы» мицеллы, и инкапсулируются внутри гидрофобной части. Статическая и динамическая стабильность мицелл определяется различными факторами, которые влияют на их формирование и устойчивость в растворах. Эти понятия относятся к термодинамической и кинетической устойчивости мицелл соответственно.



Статическая, или термодинамическая, стабильность мицелл определяется равновесием между свободной энергией взаимодействия составляющих мицеллы молекул и их взаимодействием с растворителем. Основные факторы, влияющие на статическую стабильность, включают:

1. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) – это концентрация ПАВ, при которой мицеллы начинают формироваться. Чем ниже ККМ, тем выше термодинамическая стабильность мицеллы, так как она легче образуется.

2. Взаимодействия между молекулами ПАВ – это гидрофобные взаимодействия, водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса между хвостами ПАВ, а также электростатические взаимодействия между головками и растворителем.

3. Температуру и ионную силу. Повышение температуры может уменьшить ККМ, изменяя, таким образом, статическую стабильность. Ионная сила раствора также влияет на стабилизацию заряженных мицелл, способствуя экранированию заряда.

Динамическая, или кинетическая, стабильность мицелл связана с временной устойчивостью мицелл в растворе и их реакцией на изменения условий среды. Основные факторы включают:

1. Концентрацию ПАВ. При концентрациях выше ККМ присутствие большого числа мицелл делает их образование и распад более возможными и устойчивыми со временем.

2. Равновесие обмена между мономерами и мицеллами. Дело в том, что мицеллы находятся в динамическом равновесии с одиночными молекулами ПАВ. Скорость обмена между мицеллами и мономерами влияет на кинетическую стабильность.

3. Влияние внешних условий. Изменения температуры, давления или pH могут разрушать мицеллы или изменять динамическое равновесие, влияя на их устойчивость.

Таким образом, статическая стабильность в большей степени определяется термодинамическими факторами и равновесием, тогда как динамическая стабильность связана с временной устойчивостью и скоростью изменения состояния мицелл в определенных условиях.

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

Для стабилизации состояния коллоидной системы вода – медь был использован катионный ПАВ цетилпиридиний хлорид (ЦПХ): $C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$. Данный ПАВ был успешно использован в экспериментах с ионами ряда металлов [6]. Рассматриваемая коллоидная система является своеобразным поставщиком меди в наноформе, которая обладает уникальными свойствами по сравнению с медью в макроформе, что делает ее интересной для различных научных и технологических применений [7], например:

1. Медь в наноформе характеризуется повышенной площадью поверхности относительно объема, что увеличивает ее реакционную способность и делает полезной в катализе.

2. Наночастицы меди обладают различными оптическими свойствами из-за плазмонного поверхностного резонанса, который может быть использован в сенсорах и биомедицинских приложениях.



3. Известно, что медь характеризуется высокой электропроводностью, а в наноформе она может демонстрировать измененные электропроводящие свойства, что может быть полезно в микроэлектронике и нанотехнологиях.

4. В наноформе медь может демонстрировать улучшенные механические свойства, такие как высокая твердость и устойчивость к износу, благодаря зернограничному упрочнению и другим эффектам, характерным для наноструктурированных материалов, сохраняя при этом высокую теплопроводность.

5. Наночастицы меди проявляют выраженные антимикробные свойства и могут использоваться в медицине (косметологии) для уничтожения бактерий и вирусов, способствуя заживлению ран.

Последнее из приведенных выше свойств меди в наноформе послужило предметом данного исследования. Учитывая, что вещество в наноформе может иметь и токсикологический оттенок при воздействии на ткани живых организмов [8], была поставлена задача разработать технологию укрупнения размеров частиц меди в их водных коллоидных растворах с целью нахождения баланса между бактериологической активностью препаратов на их основе и их неблагоприятного воздействия на ткани живых организмов.

Приготовление коллоидных растворов меди проводилось по методике [9]. После приготовления растворов они выстаивались в течение суток, после чего подвергались воздействию подводного диафрагменного разряда (ПДР). Внешний вид ячейки диафрагменного разряда показан на рис. 1.

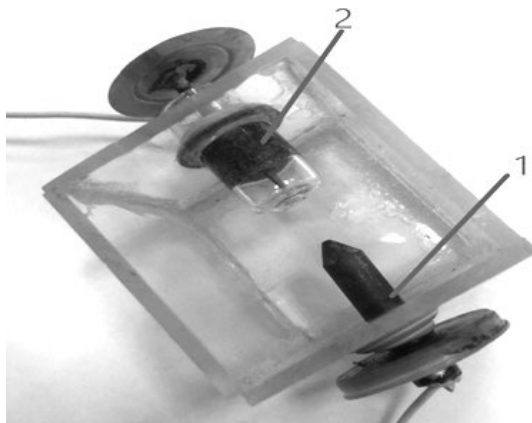


Рис. 1. Внешний вид ячейки для обработки коллоидного водного раствора меди в ПДР: 1 – угольный катод, 2 – анод в виде диафрагмы

Она была выполнена из органического стекла, имела прозрачные стенки. С противоположных сторон ячейки были вмонтированы электроды: 1 – катод в виде заостренного угольного стержня, 2 – анод в виде диафрагменного электрода. К электродам подводилось переменное высоковольтное напряжение. Разряд зажигался непосредственно в растворе. В качестве источника питания использовался высоковольтный генератор, работающий на частоте 75 кГц и позволяющий регулировать выходное напряжение в диапазоне 0,8–2,5 кВ. Время обработки было фиксированным и составляло 20 мин. Рабочее напряжение подбиралось из соображений отсутствия сильных флуктуаций раствора и поддержания при этом неизменной температуры.



Так на протяжении всего эксперимента по обработке раствора температура находилась в диапазоне от комнатной до 35 °С.

На рис. 2 показаны внешний вид диафрагмы диаметром 1 мм (1) и конструкция анода с диафрагмой 0,5 мм (2). Лучшие результаты показала конструкция, показанная на рис. 2 под цифрой «2». Диафрагма была выполнена из стеклянного стаканчика, в котором было организовано отверстие диаметром 0,5 мм.

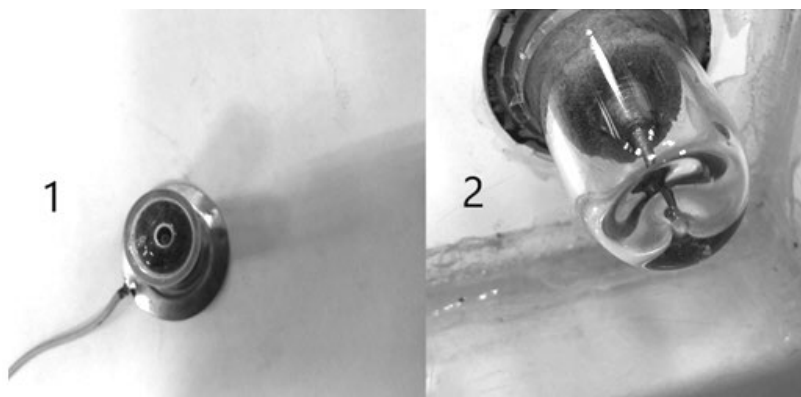


Рис. 2. Конструкции диафрагмы диаметром 1 мм. (1) и анодного блока с диафрагмой 0,5 мм. (2)

Изнутри к отверстию (диафрагме) был подведен тонкий заостренный медный стержень с максимально возможной степенью заточки. При этом медный электрод не выходил за пределы диафрагмы.

Материал стержня в анодном блоке был выбран из соображения отсутствия загрязнений раствора посторонними примесями. Стоит отметить, что в процессе обработки наблюдалось незначительное образование пены из-за присутствия ПАВ. Данный процесс был минимизирован, но полностью от него избавиться не удавалось, так как известно, что пенообразование является характерным для ПАВ катионного типа [2]. Внешний вид разряда при обработке раствора в нашей ячейке показан на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид ПДР в ячейке (свечение желто-красного оттенков локализовалось в растворе в непосредственной близости от диафрагмы)

Результаты и их обсуждение

Использование плазмы для решения поставленной задачи показало свою эффективность. В более ранних работах плазма использовалась нами для контроля содержания примесей в составе биологических структур [10]. Таким образом, плазменные технологии и плазмохимия представляются весьма перспективными технологиями. В нашем случае, для успешного решения поставленной задачи



необходимо было проанализировать механизмы воздействия ПДР на коллоидный раствор металлической меди, стабилизированный ПАВ. В общем, необходимо учитывать достаточно большое количество факторов, наиболее важными из которых являются следующие:

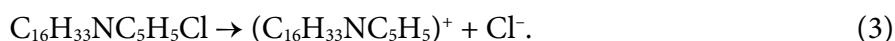
1. Энергетическое воздействие. Подводный разряд генерирует сильное электрическое поле и локальное повышение температуры, что может приводить к изменению структуры и свойств коллоидного раствора. Такие изменения могут влиять на размер и форму частиц меди.
2. Гидродинамическое воздействие. Разряд создает ударные волны и турбулентные потоки в жидкости. Эти механические эффекты могут приводить к агрегации или, наоборот, диспергированию частиц в растворе, в зависимости от силы и направления воздействия.
3. Химическое воздействие. Высокая температура и энергетическое воздействие могут приводить к изменениям химических свойств ПАВ. Это может проявляться через разложение молекул поверхностно-активных веществ.
4. Электрохимическое воздействие. Разряд может инициировать электрохимические реакции, которые могут модифицировать поверхности частиц и влиять на их стабильность и взаимодействие с ПАВ.
5. Дестабилизация коллоидной системы, изначально стабилизированной ПАВ. Поверхностно-активные вещества играют ключевую роль в стабилизации коллоидного раствора, предотвращая агрегацию частиц меди. Под воздействием разряда молекулы ПАВ могут подвергаться структурным изменениям, что должно приводить к ослаблению их стабилизирующих свойств.

Эти процессы могут происходить одновременно и влиять друг на друга, и их необходимо было учитывать при постановке эксперимента и анализе полученных результатов. По нашему мнению, достаточно важным фактором является модификация ПАВ под действием ПДР. Рассмотрим его более подробно.

Цетилпиридиний хлорид, как уже было сказано ранее, является катионоактивным ПАВ, содержащим четвертичный аммониевый ион, который может подвергаться разложению под действием электрического разряда, в частности ПДР. Такой разряд приводит к образованию в водных средах активных частиц: ионов (1) и радикалов (2):



которые могут взаимодействовать с органическими молекулами, вызывая их разложение. Кроме того, сам ЦПХ в воде диссоциирует (3):



Основные механизмы разложения ЦПХ можно представить следующим образом:

1. Радикальное разложение. Гидроксид-ионы могут взаимодействовать с алкильной группой цетилпиридиния, приводя к отрыву водорода и образованию радикала (4):





Эта реакция может быть частью процесса свободно-радикального окисления или другого радикального механизма. Не исключено, что далее цепь может разрываться с образованием меньших фрагментов.

2. Окислительное разложение. Радикалы $\text{OH}^\bullet$ могут напрямую окислять алкильную цепь до спиртов или карбоновых кислот. Также возможно окисление атома азота пиридинового цикла, что может привести к разрыву кольца и образованию аминов и других фрагментов.

3. Реакции с активными формами кислорода. Образующиеся в процессе разряда активные формы кислорода, такие как озон (O_3) и супероксид ($\text{O}_2^\bullet$), тоже могут способствовать разложению ПАВ, особенно воздействуя на пиридиновое кольцо.

Таким образом, ПДР вполне может приводить к дестабилизации коллоидной системы и, как следствие, к укрупнению частиц меди в растворе. На рис. 4 показаны микрофотографии частиц меди, осевших на стеклянной пластинке до (1) и после (2) обработки в ПДР. Частицы оседали на пластинку в результате естественного испарения жидкости при комнатной температуре.

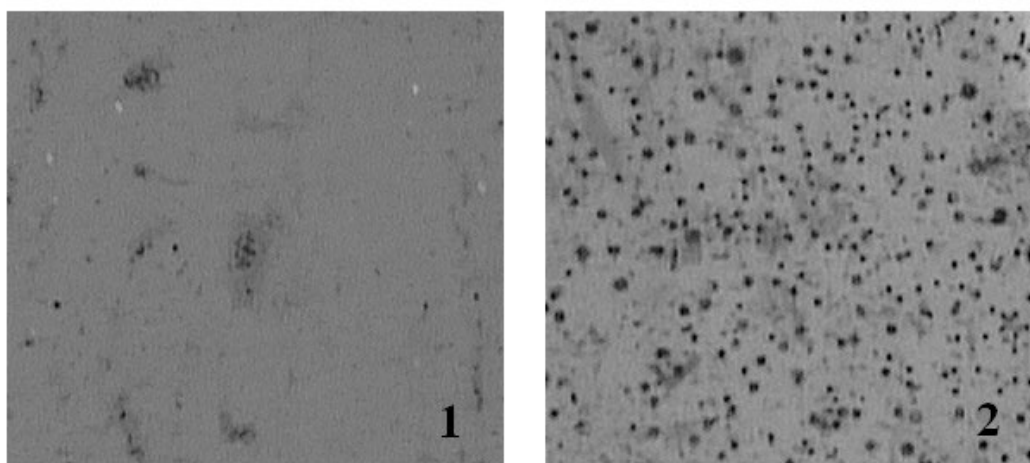


Рис. 4. Иллюстрация размеров частиц меди, полученных на стеклянных подложках: 1 – до обработки в ПДР; 2 – после обработки в ПДР (микрофотографии сделаны при одинаковом увеличении)

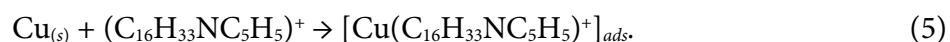
Анализ микрофотографий, представленных на рис. 4, показывает, что до обработки в ПДР на стекле видны лишь отдельные частицы меди, в то время как после обработки в разряде их количество резко возросло. Это данные оптических измерений, из которых следует, что для случая, показанного на рис. 4 под цифрой «1», количество относительно крупных частиц незначительно, и основная часть меди представлена частицами в нанометровом диапазоне. В центре этой фотографии (рис. 4, цифра 1) можно наблюдать скопление частиц, но мы считаем, что это лишь эффект агрегации разрозненных частичек меди, получившийся при высушивании стеклянной пластинки. В растворе они будут представлены отдельными частицами. Незначительные фоновые затемнения на изображениях рис. 4 соответствуют «высохшему» ПАВ. С целью уменьшения количества ПАВ на готовых для исследования стеклянных пластинках они аккуратно промывались в варианте капельного орошения поверхности в течение 30 мин. При таких режимах промывания медь оставалась на поверхности стекла.



Результаты исследования с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что до обработки в плазме средний размер частиц составлял 45–60 нм, в то время как после обработки в ПДР частицы укрупнялись до 120 нм. Естественно, это средние размеры частиц, среди которых присутствовали и более крупные, но многократные сканы различных образцов подтвердили вышеприведенные тенденции. Размеры частиц определялись при помощи штатного программного обеспечения установки атомно-силовой микроскопии «Nova v.1.0.26».

Заключение и рекомендации по использованию результатов

Было показано, что с использованием ПДР возможно влиять на размеры частиц меди в водном коллоидном растворе. Изначально коллоидная система стабилизировалась с использованием ПАВ – цетилпиридиния хлорида, одного из самых исследованных и безопасных веществ этой категории [11, 12]. В мицеллярной экстракции, как правило, участвуют ионы меди (Cu^{2+}), вступая в электростатическое взаимодействие с положительно заряженными головками мицелл ЦПХ. Процесс может протекать и через комплексообразование. Внутри мицеллярной структуры может происходить комплексообразование между Cu^{2+} и пиридиновыми группами. Обычно мицеллы образуют достаточно плотные структуры, что способствует эффективной изоляции ионов металла и предотвращению их агрегации. Применительно к металлической меди эти механизмы начинают работать ввиду того, что мелкие частицы меди (наноструктуры) оказываются всегда заряженными и схему взаимодействия ЦПХ с металлической медью можно записать через механизм адсорбции катиона ЦПХ на поверхности меди:



Процесс укрупнения частиц меди в растворах связан с разрушением коллоидной системы и агрегацией меди в более крупные образования. Данный эффект является интересным, так как позволит разработать технологию изготовления антисептических растворов, в которых терапевтический эффект будет напрямую зависеть от размеров частиц меди в жидкой фазе. На современном рынке уже имеются подобные препараты на основе серебра [13], однако замена в их составе серебра на медь позволит существенно снизить их стоимость, а, следовательно, и востребованность этих препаратов в своем сегменте рынка [14]. Исследования в этой области продолжаются и направлены на оптимизацию экстракции с целью создания более экологически чистых и экономически выгодных технологий.

Список источников

1. Куличенко С.А., Щербина М.Г. Мицеллярная экстракция комплексов металлов с ксантеновыми реагентами в фазу цетилпиридиний хлорида. *Изв. вузов. Серия Химия и хим. технология*, 2012, 55(8), 23-27.
2. Куличенко С.А., Щербина М.Г. Мицеллярная экстракция комплекса олова с фенилфлуороном в жидкую фазу на основе цетилпиридиний хлорида. *Журн. аналит. химии*, 2012, 67(11), 980-985.
3. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Козлова Л.М., Панкратов А.Н., Железко О.И. Мицеллярная экстракция как способ управления аналитическими реакциями. *Журн. аналит. химии*, 2003, 58(7), 714-715.



4. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*, 2015, 1(17), 30-43.
5. Матвейчук Ю.В. Средства для автоматического и ручного мытья посуды: поверхностно-активные вещества, функциональные добавки, ферменты, отдушки, красители. *Сырье и упаковка для парфюмерии, косметики и бытовой химии*, 2024, 1(270), 29-31.
6. Мандзюк М.Г., Куличенко С.А. Мицеллярная экстракция ионов легко гидролизующихся металлов с 2,3,7-триоксифлуоронами в модифицированную фазу цетилпиридиний хлорида. *АиК*, 2014, 18(1), 99-104.
7. Гутенев В.В., Хасанов М.Б., Монтвила О.И., Ажгиревич А.И. Бактерицидные свойства ионов меди и влияние на них различных факторов. *Вода и экология: проблемы и решения*, 2001, 3(8), 21-27.
8. Панов В.П. Экологические проблемы производства наноматериалов и нанокompозитов. *Дизайн. Материалы. Технология*, 2013, 5(30), 79-81.
9. Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г. Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества. *Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия*, 2017, 9(4), 14-21. DOI: 10.14529/chem170402
10. Ситанов Д.В., Блинов Д.И. Контроль содержания металлов в составе биологических структур. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024, 5(1), 65-74. DOI: <https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-5-1-65-74>. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (дата обращения 08.10.2024).
11. Мелехина Е.В., Музыка А.Д., Понежева Ж.Б., Горелов А.В. Цетилпиридиния хлорид в составе комбинированных препаратов для взрослых и детей в период пандемии covid-19: подтвержденные возможности и перспективы. *РМЖ. Медицинское обозрение*, 2021, 5(11), 728-736. DOI: 10.32364/2587-6821-2021-5-11-728-736
12. Ножкина Н.Н., Симонян Е.В., Синицкий А.И. Стандартизация стоматологической лекарственной пленки на основе янтарной кислоты и цетилпиридиния хлорида с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Вопр. биол. мед. и фарм. хим.*, 2019, 22(8), 15-20. DOI: 10.29296/25877313-2019-08-03
13. Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П., Кузнецов О.Ю. Разработка рецептуры антисептиков и дезинфицирующих средств на основе наночастиц серебра. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*, 2023. LXVII(1). 35-42. DOI: 10.6060/RJ.2023671.5
14. Дельцов А.А., Акулова С.В., Бачинская В.М., Родькина О.Р. Исследование бактерицидного действия антисептика на основе наночастиц металлов. *Ветеринария, зоотехния и биотехнология*, 2023, 2, 19-23. DOI: 10.36871/vet.zoo.bio.202302002

Поступила в редакцию 08.11.2024

Одобрена после рецензирования 30.01.2025

Принята к опубликованию 06.02.2025



PROPERTIES OF 4-NITROSPYRAZOLES WITH PERFLUOROALKYL SUBSTITUENT

E. V. Root^{1,2}, A. A. Kukushkin³, D. S. Volkova⁴, K. Yu. Kuchina¹,
T. V. Polienko¹, A. V. Oberenko³

Evgeny Vladimirovich Root, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of General Chemical Technology; **Alexey Aleksandrovich Kukushkin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Daria Sergeevna Volkova**, Senior Researcher, Postgraduate Student; **Ksenia Yurievna Kuchina**, Master's Student; **Tatiana Viktorovna Polienko**, Master's Student; **Andrey Vitalievich Oberenko**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk region, Krasnoyarsk, 31, Prosp. im. gazety "Krasnoyarskii rabochii"; ku4ina.ksusha@ya.ru, polienkot27@mail.ru

²Krasnoyarsk State Medical University named after Prof. V.F. Voyno-Yasenetsky, Ministry of Health of Russia, 660022, Russia, Krasnoyarsk Krai, Krasnoyarsk, Partizan Zheleznayak St., 1; rootev@mail.ru

³Siberian Federal University, 660041, Russia, Krasnoyarsk Krai, Krasnoyarsk, 79 Prospect Svobodny, Krasnoyarsk; alekseykukushkin@bk.ru, aoberenko@sfu-kras.ru

⁴Sirius University, Scientific Centre for Translational Medicine, 354349, Russia, Krasnodar Region, Federal Territory 'Sirius', Olimpiyskiy prosp. 1; dasha_21_dasha@mail.ru

Keywords:
nitroso compounds; acidity
constant; NMR spectroscopy;
chromatography-mass
spectrometry; perfluoroalkyl
substituents

Abstract. The paper investigates the structure and physicochemical properties of nitrosopyrazoles with perfluoroalkyl substituents. The authors pay special attention to the effect of fluorine atoms on the physicochemical properties of compounds and their acidity. IR spectroscopy confirms the existence of the dimer of 4-nitrosopyrazoles. In establishing the structure of the mass spectrum fragmentation ions, we assumed an aziridine rearrangement accompanying the decomposition of the compounds. The authors determined pKa for the synthesised hydroxyimino- β -diketones and nitrosopyrazoles by spectrophotometric method. Moreover, the authors determined the optical density of the solutions on a spectrophotometer and the acidity constant by graphical and analytical methods.

For citation:

Root E.V., Kukushkin A.A., Volkova D.S., Kuchina K.Yu., Polienko T.V., Oberenko A.V. Properties of 4-nitrosopyrazoles with perfluoroalkyl substituent // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 74-80. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Pyrazole is one of the most common heterocyclic compounds and used as an antifungal agent in agro-industry and as a modifier of various materials [1-3]. The presence of a nitroso group makes it possible to obtain various organic substances, change their functional groups, while changing their biological activity [4-7]. Therefore, the synthesis and study of the

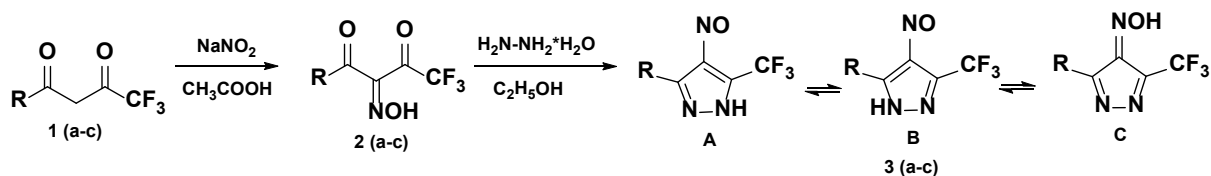


properties of nitrosopyrazoles with different functional groups [8] is an interesting issue of synthetic organic chemistry. Thus, the introduction of fluorine atoms into the side chain of substituted nitrosopyrazole is often used to precisely modify the physicochemical properties of such compounds: changing the pK_a values of functional groups, increasing the stability, efficiency and the possibility of selective use of the substance [9, 10]. It is due to the high strength of the C-F bond and its polarity.

Previously, we synthesised 3(5)-(thiophen-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole, 3(5)-phenyl-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole, 3(5)-(naphthalene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole; their structure was not proved. The purpose of this study is to prove the structure and study the properties of previously obtained nitrosopyrazoles with perfluoroalkyl substituent. One of the properties characterising the measure of chemical activity of a compound is the ability to donate a proton through a quantitative expression of the acidity index (pK_a). In this study, we determined the acidity constant by graphical and analytical methods. To prove the structure of the synthesised compounds, ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR spectra, chromato-mass spectra, UV spectra were recorded and the melting point for the obtained pyrazoles was determined.

Main body

Previously, we obtained nitrosation of β -diketones **1** (a-c) followed by cyclocondensation of the resulting polyfluorinated oximes **2** (a-c) for the first time nitrosopyrazoles **3** (a-c) [11] (Scheme 1).



1, 2, 3 a – R = 2-thienyl, b – R = Ph, c – R = 2-naphthyl

Scheme 1. Nitrosation of polyfluorinated β -diketones

The obtained compounds **3** (a-c) are green and blue-green coloured crystals.

The UV spectra of the synthesised 4-nitrosopyrazoles **3** (a-c) contain absorption bands in the region of 713-716 nm, characteristic of the $n\text{-}\pi^*$ transition of the nitroso group.

Compounds **3** (a-c) are characterised by three tautomeric forms **A**, **B**, and **C** (Scheme 1). At the same time, *E,Z*-isomerisation is possible for the hydroxyimine tautomer **C** (Fig. 1).

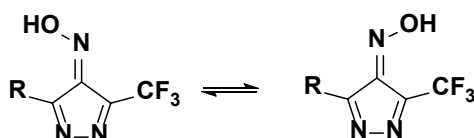


Fig. 1. *E,Z*-isomerism of the hydroxyimine tautomer **C** of compounds **3** (a-c)

The existence of dimers of 4-nitrosopyrazoles **3** (a-c) was confirmed by IR spectroscopy. Characteristic nitroso group absorption bands for the *cis*-dimer in the region of 1414-1390 cm^{-1} are observed in the IR spectra of the obtained compounds **3** (a-c); the corresponding bands of the *trans* form at 1300-1250 cm^{-1} are absent. The hydroxyimine group of compounds **3** (a-c)



corresponds to the peaks at $3512\text{--}3501\text{ cm}^{-1}$ (NOH), $956\text{--}936\text{ cm}^{-1}$ (N-O). At the same time, the signal of nitroso group was recorded in the region $1606\text{--}1601\text{ cm}^{-1}$. This also proves the presence of 4-nitrosopyrazoles **3** in three tautomeric forms (Scheme 1).

The spectra obtained by LCMS showed m/z peaks for compound **3a** - 494.01, **3b** - 482.09, **3c** - 582.12 with an intensity of 100% corresponding to the dimers of the obtained nitrosopyrazoles (Figure 2).

The presence of the dimer in the form (I) is possible due to the presence of an undivided electron pair on the nitrogen atom of compound **3** nitroso group. However, the reaction temperature ($75\text{ }^{\circ}\text{C}$) is low to break the $\text{N}=\text{N}$ multiple bond with an energy of 420 kJ/mol . Also, nitrogen-oxygen bonds are semipolar, i.e. each nitrogen atom should have a full positive charge; the formation of a multiple covalent bond is unlikely. Thus, the dimer structure has been assigned the form (II) shown in Fig. 2.

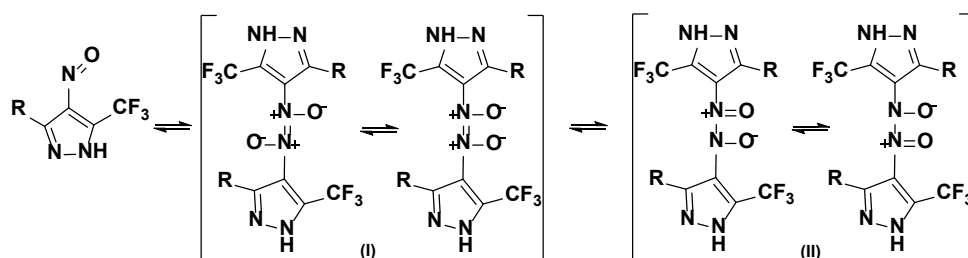


Fig. 2. Dimers of obtained nitrosopyrazoles **3**

The molecular ions of all synthesised 4-nitrosopyrazoles were recorded by gas chromatography - mass spectrometry. Fig. 3 shows the putative fragmentation decomposition of compounds **3** (**a**, **b**); they can proceed in three directions for each of the indicated compound.

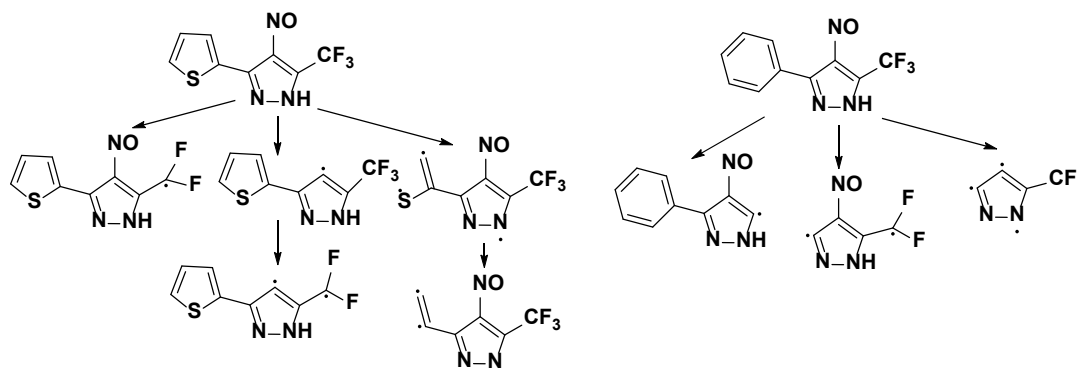


Fig. 3. Expected fragmentation decomposition of compounds **3** (**a**, **b**)

When determining the structure of fragmentation ions, it was assumed that the decomposition of compounds is accompanied by aziridine rearrangement (Fig. 4) [10].

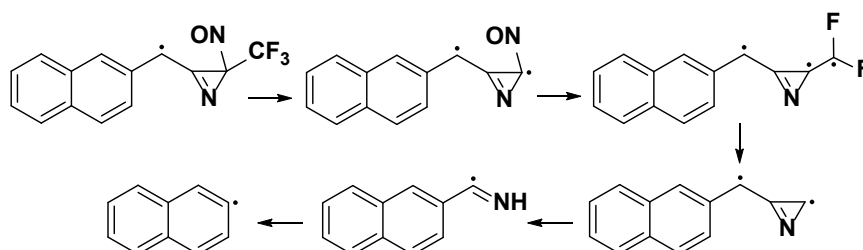


Fig. 4. Aziridine rearrangement of 3(5)-(naphthalene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole **3c**



^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were recorded to prove the structure of the obtained substances. The hydrogen atom signals of the aromatic rings, belonging to thienyl, phenyl and naphthalene groups, were recorded, respectively in the ^1H NMR spectra of 3(5)-(thiophen-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole **3a**, 3(5)-phenyl-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole **3b**, 3(5)-(naphthalene-2-yl)-4-nitroso-5(3)-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole **3c** in the region 7.03-8.83 ppm. Signals of hydrogen atoms of the pyrazole cycle were detected in a weaker field in the region from 8.83 m.d. to 15.15 ppm. The theoretical location of the proton signals is consistent with the data obtained. Indeed, a 4-fold increase in the number of protons was detected in each spectrum. It is associated with the possibility of ring-chain tautomerism.

The signals of all carbon atoms located in the obtained molecules of organic compounds were detected in the NMR ^{13}C spectrum of synthesised substances **3 (a-c)**. The peaks related to quaternary carbon atoms have the largest chemical shifts.

Two sets of signals referred to the optical isomers of the compounds are present in all ^1H - ^{13}C HSQC spectra of 4-nitrosopyrazoles **3**.

To investigate the properties of the obtained compounds, it is necessary to determine their acidity constants (pK_a).

A number of synthesised trifluorine-containing oximes of β -diketones **2** and 4-nitrosopyrazoles **3** were investigated for their acidity by spectrophotometric method at 25 ± 0.1 °C in phosphate buffer solutions for compounds **2** and in citrate buffer solutions for structures **3** [12-15]. The optical density of the solutions was determined on a spectrophotometer in the wavelength range 320-510 nm. The working concentration of alcohol solutions of the studied compounds is 10^{-4} mol/l.

To determine the analytical wavelengths of compounds **2** and **3**, we obtained a dependence diagram of optical density (D) on wavelength (λ) on a spectrophotometer. After that we prepared a series of buffer solutions; their value of optical density was determined by wavelength with $D_{\max}$ in 0.2N NaOH ($\lambda=325$ nm).

Table 1 shows the obtained pK_a of compounds **2** and **3**; the following compounds are included for comparison: acetylacetone, trifluoroacetylacetone, compounds **1 (a, b)**, unsubstituted 1*H*-pyrazole, 3,5-dimethyl-4-nitroso-1*H*-pyrazole, and 3-(naphthalene-1-yl)-4-nitroso-1*H*-pyrazole [16-21].

Table 1. Acidity constants

Compound	R ¹	R ²	R ³	pK_a
Acetylacetone	-	-	-	8.93
Trifluoroacetylacetone	-	-	CF ₃	6.79
1a	thiophene-2-yl	-	CF ₃	6.35±0.03
2a	thiophene-2-yl	NOH	CF ₃	5.61±0.05
1b	phenyl	-	CF ₃	6.54
2b	phenyl	NOH	CF ₃	5.61±0.03
2c	naphthalene-2-yl	NOH	CF ₃	5.87±0.06
Pyrazole	-	-	-	14.21
Dimethylnitrosopyrazole	CH ₃	NO	CH ₃	9.14
3a	thiophene-2-yl	NO	CF ₃	3.50±0.04
3b	phenyl	NO	CF ₃	3.52±0.04
Naphthalene-nitrosopyrazole	naphthalene-1-yl	NO	-	8.41±0.01
3c	naphthalene-2-yl	NO	CF ₃	3.74±0.04



We obtained the values of ionisation ratio I during the experiment. They represent the ratios of nitrosopyrazolate ion concentration to the concentration of the undissociated form depending on the pH values of the solutions. We then calculated $\lg I$ values at each pH value of the buffer solutions at least 5-6 times. They overlapped the region with the half nitrosopyrazoles ionisation.

The dependence of $\lg I$ on pH was found to be linear on the diagram for 3-(thiophen-2-yl)-4-nitroso-5-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole with the tangent of the slope of the straight line close to one. Consequently, we observe the process of molecules ionisation. This process is described by the equation: $\lg I = \text{pH} - \text{p}K_a$.

Since the value of $\text{p}K_a$ is almost numerically equal to the pH value of the solution, one can conclude the presence of the protonated and deprotonated forms of compounds **2** and **3** in equal concentrations.

Pyrazole is an amphoteric compound with the N atom is the majority centre and the NH group is the acidity centre. However, the $\text{p}K_a$ value of unsubstituted pyrazole is 14.21. This indicates a greater occurrence of acidic properties. Therefore, by comparing the $\text{p}K_a$ values, the acidity of fluorine-containing compounds is increased compared to their non-fluorinated analogues. For example, the introduction of a trifluoromethyl substituent into the naphthalene nitrosopyrazole molecule significantly reduces $\text{p}K_a$ from 8.41 to 3.74. The introduction of a hydroxyimino group into compounds **1(a, b)** increases the acidity of structures **2(a, b)** by ≈ 1 .

Conclusion

We have studied the effect of perfluorinated substituent on the acidity constant of compounds: introduction of a fluorine-containing substituent into the molecule increases the acidity of the substance. The structure of the synthesised compounds **3 (a-c)** has been determined for the first time, the presence of isomeric forms with respect to the nitroso group and substituents at the 3 and 5 positions has been established.

Experimental part

The ^1H , ^{13}C NMR and ^1H - ^{13}C HSQC spectra were recorded at the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use of Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS on a Bruker Avance III 600 MHz (150.9 MHz) FTIR spectrometer equipped with sensitive helium probes with diameters of 5 mm and 1.7 mm. TMS has been applied as an internal standard.

Chromato-mass spectra were obtained on ISQ 7610 Single Quadrupole GC-MS and Shimadzu LC/MS-2020 instruments. Methyl alcohol was used as mobile phase. The method of ionisation is electronic impact (EI).

We recorded the IR spectra on a SIMEX FT-801 (FT-801) FT-IR spectrometer with a spectral range of 450 to 5700 cm^{-1} .

We recorded UV spectra on a HELIOS OMEGA spectrophotometer equipped with a wolfram-halogen lamp in 1 cm diameter quartz cuvettes at a concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L for 200-400 nm and a concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L for 400-800 nm in ethanol.



We determined melting temperatures in open capillaries on a PTP instrument (TU25-11-1144-76).

Nitrosopyrazoles with perfluoroalkyl substituent **3 (a-c)** were obtained previously [10].

References

1. Ahlralia V.K., Sharma H.R., Tyaqi R. Synthesis and antimicrobial activities of some new 1-substituted 3-methyl-5-(2-naphthyl)-4-[p-(substituted sulphonyl)benzeneazo]pyrazoles. *Indian J. Chem.*, 1989, 20(34), 195-197.
2. Tang Y., HeC., Shreeve J.M. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization. *J. Mater. Chem.*, 2017, 5(9), 4314-4319. DOI: 10.1039/c7ta00846e. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c7ta00846e> (accessed 08.10.2024).
3. Duan Y., Zhao Q., Yang Y., Zhang J., Tao X., Shen Y. Design and Synthesis of Novel Organic Luminescent Materials Based on Pyrazole Derivative. *J. Het. Chem.*, 2019, 56(4), 1464-1471. DOI: 10.1002/jhet.3343. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhet.3343> (accessed 08.10.2024).
4. Naim M.J., Alam O., Nawaz F., Alam M.J., Alam P. Current status of pyrazole and its biological activities. *J. Pharm. BioAllied Sci.*, 2016, 8(1), DOI: 10.4103/0975-7406.171694. Available at: <https://journals.lww.com/jpbs/fulltext/2016/08010/curre> (accessed 23.10.2024)
5. Ebenezer O., Shapi M., Tuszyński J.A. A Review of the Recent Development in the Synthesis and Biological Evaluations of Pyrazole Derivatives. *Biomedicines*, 2022, 10(5), 1124. DOI: 10.3390/biomedicines10051124. Available at: <https://www.mdpi.com/2227-90> (accessed 23.10.2024)
6. Kabi A. K., Sravani S., Gujjarappa R., Garg A., Vodnala N., Tyagi U., Kaldhi D., Singh V., Gupta S. & Chandi C. Malakar. Overview on Biological Activities of Pyrazole Derivatives. In: Swain, B.P. (eds) Nanostructured Biomaterials. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Springer, Singapore, 2022, 229-306 p. DOI: 10.1007/978-981-16-8399-2_7.
7. Wang D., Fan L., Zheng C., Fang Z. Synthesis and anti-microbial activity of some new fluorinated 1H-pyrazoles. *J. Fluorine Chem.*, 2010, 131(5), 584-586. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2010.01.005.
8. Filyakova V.I., Boltacheva N.S., Slepukhin P.A., Charushin V.N. Efficient one-pot synthesis of 3-(polyfluoroalkyl)pyrazol-4-amines. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2023, 59(8), 546-553. DOI: 10.1007/s10593-023-03232-9.
9. Becerra D., Abonia R., Castillo J.C. Recent Applications of the Multicomponent Synthesis for Bioactive Pyrazole Derivatives. *Molecules*, 2022, 27(15), 4723. DOI: 10.3390/molecules27154723. Available at: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/15/4723> (accessed 23.10.2024).
10. Karrouchi K., Radi S., Ramli Y., Taoufik J., Mabkhot Y. N., Al-Aizari F. A., Ansar M. Synthesis and Pharmacological Activities of Pyrazole Derivatives: A Review. *Molecules*, 2018, 23(1), 134. DOI: 10.3390/molecules23010134. Available at: <https://www.mdpi.com/1420-3049/23/1/134> (accessed 23.10.2024).
11. Zyryanov M.A., Medvedev S.O., Kukushkin A.A., Ponomarev I.S., Gavrilova N.A., Volkova D.S., Root E.V. Increasing the efficiency of wood biomass utilisation by imparting special properties. *Sib. Journal of Life Sciences and Agriculture*, 2023, 15(6), 180-196. <https://doi.org/10.12731/2658-6649-2023-15-6-965>. Available at: <https://discover-journal.ru/jour/index.php/sjlsa/> (accessed 23.10.2024)
12. Albert A., Sergent E. Ionisation constants of acids and bases. Moscow: Chemistry, 1964, 179 p. (in Russian).
13. Kukushkin A.A., Privalikhin A.P., Root E.V., Slashchinin D.G., Suboch G.A., Tovbis M.S. Acidity of per-substituted para-nitrosophenols containing a pyridine substituent. *Uspekhi sovrem. estestvozn.*, 2017, (6), 18-22. Available at: https://s.natural-sciences.ru/pdf/2017/2017_6.pdf (accessed 23.10.2024) (in Russian).
14. Schwabe K. Basics of pH measurement technique. Moscow: Izdatinlit, 1962, 472 p. (In Russian).
15. Kukushkin A.A., Krasnov P.O., Root E.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. Relation between the geometrical structure and acidic properties of per-substituted nitrosophenols with pyridine substituents. *J. Sib. Fed. Univ.*, 2017, 10(4), 580-586. DOI: 10.17516/1998-2836-0050 (in Russian).
16. Fialkov Y.A., Yufa P.A., Goryushko A.G., Davidenko I.K., Yagupolsky L.M. *Zh. Org. Chem.* 1975, 11(4), 1066-1069 (in Russian).



17. **Van Uitert L.G., Fernelius W.C., Douglas B.E.** Studies on Coordination Compounds. III. The Chelating Tendencies of β -Diketones with the Chlorides of Copper (II), Nickel and Barium in Water-Dioxane Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75(2), 247–460.
18. **Jones J. R., Patel S. P.** An Anomalous Broensted relationship for β -diketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96(2), 574–575.
19. **R., Patel S. P.** The acidities of weak acids. Part III. Some 3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 1975, 2(11), 1231-1234.
20. **Bobrov P.S., Andreeva A.V., Kositsyna A.S., Slashchinin D.G., Lyubyashkin A.V.** Determination of the acidity constant of 3-methyl-5-(1-naphthyl)-4-nitroso-1H-pyrazole. Lesnoi i khimicheskii kompleksey - problemy i resheniya: Sbornik materialov po itogam Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Krasnoyarsk: FGBOU VO «Sibirskii gosudarstvennyi universitet nauki i tekhnologii imeni akademika M.F. Reshetneva», 2017, 431-433 (in Russian).
21. **Zabortseva Yu.A., Volkova D.S., Root E.V.** Spectrophotometric determination of the acidity constant of 3(5)-phenyl-4-nitroso-5(3)-pyridin-3-yl-1H-pyrazole. Molodye uchenye v reshenii aktual'nykh problem nauki: Sbornik materialov Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh. Krasnoyarsk: FGBOU VO «Sibirskii gosudarstvennyi universitet nauki i tekhnologii imeni akademika M.F. Reshetneva», 2019, 427-428 (in Russian).

Received 08.11.2024

Approved after reviewing 06.02.2025

Accepted 13.02.2025



Scientific article

UDC 541.49 + 547.781.1 + 546.56

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-81-87

COMPLEXATION PROCESSES OF Cu^{II} WITH IMIDAZOLE

G. B. Bobonazarzoda¹, J. A. Davlatshoeva², M. Rakhimova², M. O. Guriev³,
F. Miraminzoda²

Gulrukhsor Bobonazar Bobonazarzoda, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Jahongul Asanovna Davlatshoeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of Department, Mubashirhon Rakhimova, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor, Mahmurod Otamurodovich Guriev, Co-researcher, Farida Miraminzoda, Co-researcher

¹Research Institute of the Tajik National University, 734025, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Rudaki pr. 17, eshova81@mail.ru

²Tajik National University, 734025, Republic of Tajikistan, Dushanbe, 17 Rudaki pr., kfk1964@mail.ru, muboshira09@mail.ru, miraminzoda@mail.ru

³Avicenna Tajik State Medical University, 734003 Republic of Tajikistan, Dushanbe, Rudaki pr. 139.

Keywords:
complexation, oxidative
function, oxidative
potential.

Abstract. The purpose of the study is to investigate the complexation process in the heterogeneous Cu(0)-Cu(II) -imidazole-water system by the classical Clark-Nikolsky oxidation potential method at a temperature of 288.15 K and a solution ionic strength of 1.0 mol/L. The authors found the formation of the following coordination compounds in this system: $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{3+}$, $[\text{CuHL}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_3]^{3+}$. The complexation process proceeds in a rather wide pH range from 1.0 to 10.5.

For citation:

Bobonazarzoda G.B., Davlatshoeva J.A., Rakhimova M., Guriev M.O., Miraminzoda F. Complexation processes of Cu^{II} with imidazole // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 81-87. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Recently biocoordination chemistry began to develop rapidly. It studies the interaction between biologically active ‘metals of life’ and equally active ligands, such as amino acids and peptides. They play a significant biochemical role in systems containing the imidazole ring and are able to give stable complex compounds with metal ions [1-3]. Therefore, the purpose of the research was to investigate the formation of coordination compounds of Cu(II) with imidazole.

According to the analysis of the literature, there is no information on polynuclear, mixed valence, heterovalent copper complexes including Cu^+ and Cu^{2+} in aqueous solutions of various polydentate ligand. The formation of such compounds, apparently, is possible at high pH values, as well as in the presence of Cu^{2+} and Cu^+ ions in the reaction medium. Moreover, there is no information about the study of Cu^{2+} complexation in aqueous solutions of imidazole by the oxidation potential method.



Conforming to [4], Cu(I) compounds are insoluble or sparingly soluble in water, while Cu(II) compounds are generally stable. Cu(I) are easily oxidised and decomposed when derivatives undergo slight heating or light exposure of Cu(II) derivatives. Eventually, an equilibrium in solutions between all possible states of copper is established. For example, when metallic copper contact to solution, the following equilibrium is formed:



Hereinafter: *s* is the solid state, *l* is the liquid state, a *st* is the solution.

The equilibrium constant of the reaction proceeding according to equation (1) should be equal to:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 6.04 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (2)$$

Cu^+ ions have d^{10} configuration, and $\text{Cu}^{2+} - d^9$. Therefore, according to the ideas [5] in aqueous solutions these ions exist as aquacomplexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Cu^+ is characterised by coordination numbers of 2 and 4; Cu^{2+} is characterised by 4 and 6. Cu(II) can form both cationic and anionic coordination compounds.

The formation of complex particles in solutions usually proceeds in a stepwise manner. Indeed, the water molecules in the aquacomplexes are replaced by the ligand gradually [6]. For instance, a rapid intramolecular transformation of the tetragonal structure occurs in the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ aquacomplex. All positions become equivalent; a rapid exchange of ligands takes place.

Main body

We have studied the redox system Cu(0)/Cu(II) by the oxidation potential method [7, 8]. In this case, the following equilibrium is formed at the electrode:



In coordination compounds, heterocyclic structures containing an imidazole core act as ligand. We consider the imidazole molecule (Figure 1).

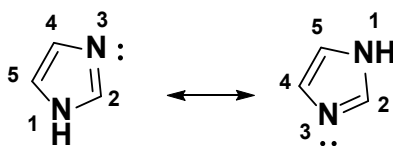


Fig. 1. Tautomerism of imidazoles

Its general formula suggests the presence of two double bonds in the molecule and, as a consequence, two possible structures. Two conjugated double bonds with four π -electrons are combined with an unshared pair of electrons of the first nitrogen atom. A single six π -electron aromatic system is formed. Imidazole can participate in reactions as a neutral molecule or as a cation (anion). It is possible to form complexes either due to the unshared nitrogen pair (3) or due to π -dative interaction of the imidazole ring.

The acid-base equilibrium (Figure 2) of neutral imidazole (II) depends on the nature of the solvent and medium pH; it shifts towards conjugated base (I), towards conjugated acid (III) or the molecule remains neutral (II). Therefore, imidazole is a very strong base but a very weak acid.

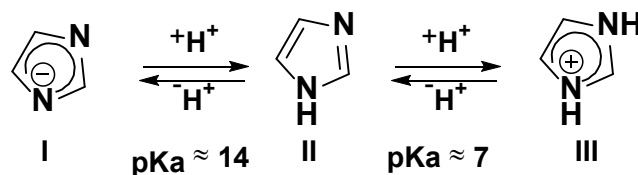


Fig. 2. Acid-base equilibrium of imidazole

The non-equal distribution of electron density in the imidazole ring makes it possible to represent a large number of resonance structures with different charge distributions in it.

In the Cu(0)/Cu(II) system, the heterogeneous interaction of the redox components is represented by the following equation:



The copper electrode is pre-amalgamated for the experiment. The solubility of copper in mercury at 288.15 K is $7.9 \cdot 10^{-3}$ atomic %. The Cu-Cu bonding energy is close to the Cu-Hg bonding energy; copper does not form strong compounds with mercury. Since the bond energies of copper-mercury and copper-copper bonds have close values; the potential of the amalgamated copper electrode does not differ much from that of the pure metal [7]. The reaction of the amalgamated copper electrode can be represented as follows:



The oxidation potential equation has the following form:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}} = \varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^0 + \nu/2 \lg (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu(Hg)}}). \quad (6)$$

This expression has the form of the following in dilute solutions:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}} = \varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^0 + \nu/2 \lg [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu(Hg)}]. \quad (7)$$

In the most general case, the oxidation potential depends on the concentration of the complexes and ligand, the activity of hydroxyl ions, water, and the initial concentration of copper (II) ions in solution and copper atoms on the amalgam surface. The oxidative potential under these conditions depends only on three variables, i.e.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}; \quad \text{pC}_{\text{H}_2\text{L}} = \lg C_{\text{H}_2\text{L}}; \quad \text{pC}_{\text{Cu(II)}} = \lg C_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (8)$$

The dependence of the oxidation potential on each of these parameters, with all others constant, will be represented by a curve consisting of linear sections connected by smooth bends. The dominance condition of the corresponding complex compound should be fulfilled at each linear section of the corresponding curves. The total number of coordinated ligands (L and OH⁻), the nuclearity of the complexes, and the number of coordinated ligands L can be determined using the slopes of the experimental curves.

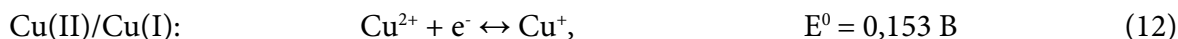
Therefore, such processes may occur as:



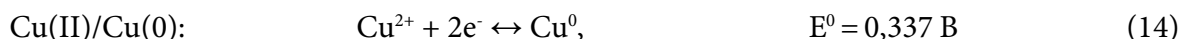
Meanwhile, reactions (9) and (10) proceed only in the acidic area of solutions. The equilibrium constant of reaction (10) is $6.04 \cdot 10^{-7}$ only in the ideal case.



Hence, when using the Cu(II)/Cu(0) half-element for potentiometric study of complexation in aqueous solutions in a wide range of pH and concentrations of components, some amounts of Cu(I) ions may occur in the system along with Cu(II) ions. This will probably impact the course of the complexation processes and the results of oxredmetric measurements. For example, when introducing a copper amalgamated electrode into the medium under study, new redox couples of the type are possible (depends on the experimental conditions):



The occurrence of redox equilibrium (12) can be proved by measuring the potential at the platinum electrode. As a result of the possible electrode reaction (13), the measured value of the oxidation potential at the copper amalgamated electrode will be significantly different from the value of the equilibrium electrode potential of the corresponding electrochemical reaction:



According to the theory of the oxidation potential method, the experimental curves of dependence indicated above were obtained. Comparison of slopes of experimental curves (mathematical model or matrix) (Table 1) with partial derivatives of the oxidation potential equation (Equation 15) allowed us to calculate numerical values of basis particles (g , s , l and k , respectively, the number of copper atoms, hydrogen ions, ligand, and hydroxyl groups in the complex), make a table of the chemical model of Cu(II) complexes formation (Table 2).

The general equation of the oxidation potential φ for the system studied is as follows:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{1}{2} \vartheta \lg C_0 + \frac{1}{2} \vartheta \lg \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [\text{H}_{b-n} \text{L}^{n-}]^{\frac{1}{q}} h^{-\frac{k}{q}} [\text{Cu}^{(2)+}]^q, \quad (15)$$

where: φ^0 is the standard oxidation potential, C_0 is the concentration of Cu(II); $v = 2.303RT/F$; q is number of Cu(II) atoms in the coordination compound (nuclearity of the complex compound), k is number of protonated ligand groups, x is number of L^{b-} groups, y is number of coordinated hydroxyl groups, r is number of coordinated water molecules, m is the charge of the Cu(II) coordination compound, l is the number of ligands in the complex, u is the number of coordinated ligands A, v is the number of coordinated hydroxyl groups, w is the number of coordinated water molecules, n is the charge of the coordination compound of metal reduced form. Water activity for the dilute solutions studied is a constant value and is assumed to be equal to one.

The values of r , m , u , n with other parameters are related by the following relations:

$$r = 6q - 2x - y; \quad m = (n+)q - x - y; \quad w = 6p - u - v; \quad n = 2p - u - v. \quad (16)$$

Hence, only five complexes are formed in the studied system (Table 1); four contain hydroxyl groups in the inner sphere: $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{3+}$, $[\text{CuHL}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_3]^{3+}$. They are formed in the pH range of 1.0 to 10.0. The specific feature of this system is characterised by the existence of all formed coordination compounds in a rather narrow interval of (0.6 - 2.4 pH units). The complexation process proceeds up to pH = 10.5.



Table 1. Experimental values of slopes of the oxidation potential curve dependence on concentration variables (stoichiometric matrix) for Cu(0)Hg-Cu(II)-imidazole-water system at temperature 288.15 K, $I = 1.0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Item n/a	Interval of finding slopes on the pH scale	Presumed composition of the complexes				Complex formation constant β_{gslk}
		pH	$pC_{Cu(II)}$	pC_L		
1	1.2 - 3.2	-2v	- v	2v	$[Cu(HL)_2]^{2+}$	β_{10220}
2	3.2 - 4.8	-2v	- v	v	$[CuHL(OH)]^+$	β_{10111}
3	4.5 - 6.9	-3v	- v	2v	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$	β_{10221}
4	6.6 - 7.4	-2v	- v/2	v	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$	β_{20222}
5	7.4 - 10.0	-2v	- v/2	v	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$	β_{20223}

Analyses of the slopes of the experimental dependences on each of the concentration variables allowed us to construct a chemical model of the equilibria existing in the studied system (Table 2).

Table 2. Chemical model of the equilibria of the Cu(0),Hg-Cu(II)-imidazole-water system at 288.15 K, $I = 1.0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Item n/a	Cu(II)	H	L	OH	Composition of the complex
	g	s	l	k	
1	1	2	2	0	$[Cu(HL)_2]^{2+}$
2	1	1	1	1	$[Cu HL(OH)]^+$
3	1	2	2	1	$[Cu (HL)_2(OH)]^+$
4	2	2	2	2	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$
5	2	2	2	3	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$

Before calculating the equilibrium constants or other ionic equilibria in the system under study, it is necessary to calculate the values of the experimental oxidation function [9]. The experimental oxidation function f_E^0 is calculated in terms of the experimentally measured values of the oxidation potential, according to the following equation:

$$f_E^0 = C_r / C_o \exp^{(\varphi - \varphi^0)n/\vartheta}, \quad (17)$$

where exp is the base of natural logarithms, φ is the experimentally measured value of the oxidising potential, φ^0 is the apparent value of the normal or standard oxidising potential, and $v = 2.303RT/F$.

The application of the oxidation function is based on approximating the theoretical oxidation function f_t^0 by iteration until it coincides with the experimental f_e^0 oxidation function. The theoretical oxidation function is expressed by equation (18):

$$f_T^0 = 1/C_o \left\{ \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_{b-n} L^{n-}]^{\frac{1}{q}} h^{-\frac{k}{q}} [Me^{(z-e)+}]^q \right\} \quad (18)$$

The following terms are used in equation (18): f_T^0 is theoretical oxidation function: C_o is the concentration of Cu(II); q is the number of atoms of the oxidised form, s is the number of hydrogen ions, l is the number of ligand atoms, k is the number of hydroxyl groups, β_{qslk} is the total complex formation constant, G_{qslk} is the concentration of polynuclear forms, H is the designation of the hydrogen atom, L is the designation of the ligand, n is the ionisation steps of the polycarboxylic acid, Me is the designation of the metal of the complexing agent, z is the



charge of the metal or redox ligand, e is the number of electrons involved in the electrode reaction.

Figure 3 shows the dependences of the experimental and theoretical oxidation functions on pH.

It is possible to find the closest values of the formation constants of the coordination compounds established in the investigated system after 8-10 iterations, i.e. successive approximations (Table 3).

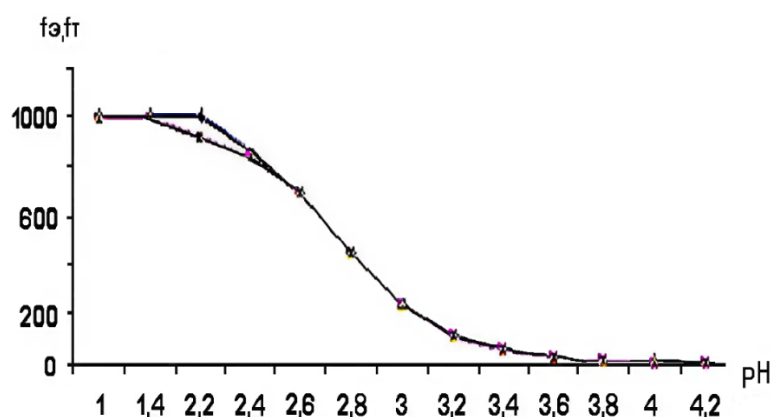


Fig. 3. Dependences of theoretical and experimental oxidation functions on pH for Cu(0)Hg-Cu(II)-imidazole-water system at $I = 1.0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Table 3. Calculated values of model parameters of coordination compounds formed in the Cu(0)Hg-Cu(II)-imidazole-water system at a temperature of 288.15 K, $I = 1.0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Item n/a	Composition of the complex	Constant of formation $\lg \beta_{qpslk}$	α_{max} , %	pH
1	$[Cu(HL)_2]^{2+}$	4.99 ± 0.02	24.2	2.2
2	$[CuHL(OH)]^+$	11.38 ± 0.02	22.4	3.8
3	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$	2.19 ± 0.02	32.4	5.5
4	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$	6.50 ± 0.02	72.4	7.6
5	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$	20.69 ± 0.02	100.0	9.2

The studies of complexation processes in various redox systems show a significant simplification and acceleration of calculations by the introduction of the oxidation function, a more accurate determination of coordination compounds composition in solutions, and, in the case of heteronuclear and heterovalent complexation, an approximation of equilibrium metal concentrations.

It allows us to determine the composition of coordination compounds in solutions more precisely, and, in the case of heteronuclear and heterovalent complexation – to approximate metals equilibrium concentrations. Calculations are considered complete when the theoretical and experimental pH dependences of the oxidation function are in good agreement with each other. Moreover, the use of the oxidation function is not only convenient for calculations. However, it also allows us to determine complex formation initiation of the oxidised or reduced form of the metal more clearly. At the same time, the oxidation function decreases with increasing pH when the oxidised form of the metal participates in the reaction. Indeed, the numerical value of f^0 does not change or increases when complexes of the reduced form are formed [9].



References

1. **William D.** Metals of life. M: Mir, 1975, 236 p. (In Russian).
2. **Eichhorn G.** Bioinorganic chemistry. M: Mir, 1978, 293 p. (In Russian).
3. **Katrytoky L., Majewska D.** Chemistry of heterocyclic compounds. Publ. of Rostov State University, 1975, 315 p. (In Russian).
4. **Rabinovich V.A., Khavin Z.Y.** Brief chemical reference book on chemistry. Kiev: Khimiya, 1974, 366 p. (In Russian).
5. **Drucha G., Peni R.** Bioinorganic chemistry. M: Mir, 1983, 27-45 (in Russian).
6. **Cotton F., Wilkinson J.** Modern inorganic chemistry. Part 3. Chemistry of transition elements. Moscow: Mir, 1969, 592 p. (In Russian).
7. **Nikolsky B.P., Palchevsky V.V., Pendin A.A., Yakubov H.M.** Oxredmetry. L.: Chemistry, 1975. 305 p. (in Russian).
8. **Yakubov Kh.M.** Application of oxredmetry in complexation. Dushanbe: Donish, 1965, 109 p.
9. **Yusupov Z.N.** Patent RU № 1. 297, 2001.

Received 22.10.2024

Approved after reviewing 20.02.2025

Accepted 04.03.2025



INTRAMOLECULAR AMINATION OF *ORTHO*-NITRO-*TERT*-ANILINES AS A METHOD FOR THE SYNTHESIS OF CONDENSED BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES WITH A NODAL NITROGEN ATOM

R. S. Begunov^{1,2}, L. I. Savina^{1,2}, D. A. Astafieva²

Roman Sergeevich Begunov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Luisa Ilinichna Savina, Master's Student, Daria Aleksandrovna Astafieva, Student

¹Yaroslavl State Medical University, Yaroslavl, Russia, begunov@bio.uniyar.ac.ru, luizasavina2000@mail.ru

²P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia, begunov@bio.uniyar.ac.ru, luizasavina2000@mail.ru, cherry23_00@mail.ru

Keywords: reductive intramolecular heterocyclisation, *ortho*-nitro-*tert*-anilines, condensed benzimidazole derivatives

Abstract. The paper examines the applicability limits of the intramolecular reductive cyclisation reaction of *ortho*-nitroarenes containing various limiting azaheterocycles for the synthesis of condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom. The process of intramolecular heterocyclisation occurred during the reduction of 4-(2-nitroaryl)-4-morpholine and 1-(2-nitroaryl)-4-methylpiperidine. At the same time, the presence of the 4-methyl-piperazine cycle in the substrate prevented the formation of a condensed polyazaheterocycle.

For citation:

Begunov R.S., Savina L.I., Astafieva D.A. Intramolecular amination of *ortho*-nitro-*tert*-anilines as a method for the synthesis of condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 88-98. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Nowadays, the issue of development of new heterocyclic compounds is a topical issue in organic chemistry and related disciplines – pharmaceutical and medicinal chemistry. These compounds possess various valuable properties due their structure. First of all, it refers to condensed benzimidazole derivatives. They contain the limited azaheterocycles annelated to imidazole demonstrating a wide range of biological activity. These heterocyclic compounds are interesting as anticancer drugs [1-11] (Fig. 1).

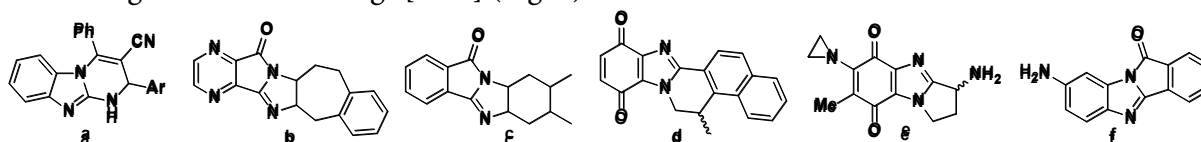


Fig. 1. Condensed benzimidazole derivatives with cytotoxicity against cancer cell lines: **a** - leukaemia, breast and lung; **b, c** - human ovarian (IGR-OV-1), breast (MCF-7) and CNS (SF-295); **d** - human cervix (HeLa) and prostate (DU145); **e** - Fanconi anaemia; **f** - murine leukaemia P-388



Furthermore, condensed benzimidazole derivatives are found to have antihelminthic (**a**) [12], antimicrobial (**b**) [13-16], antifungal (**c**) [17, 18], antiviral (**d**) [19, 20], analgesic, and anti-inflammatory (**e**) properties [21-22]. They are also used as anti-ulcer agents (**f**) [23] and in endocrinology for the treatment of congenital adrenal hyperplasia (**g**) [24] (Fig. 2).

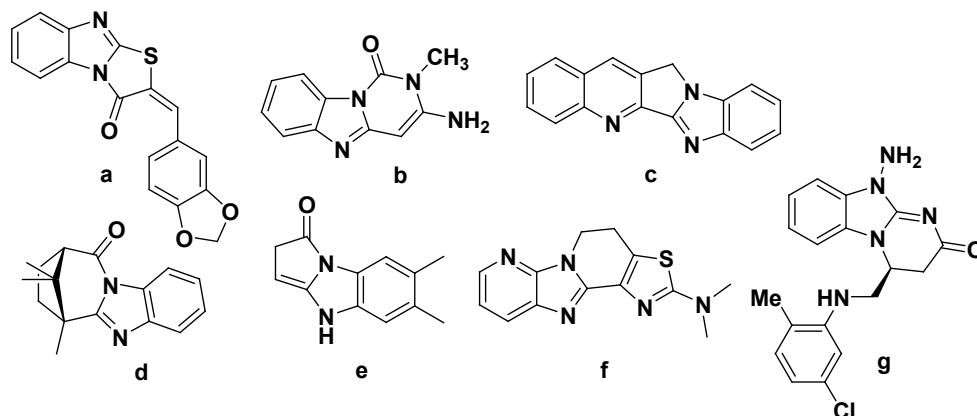
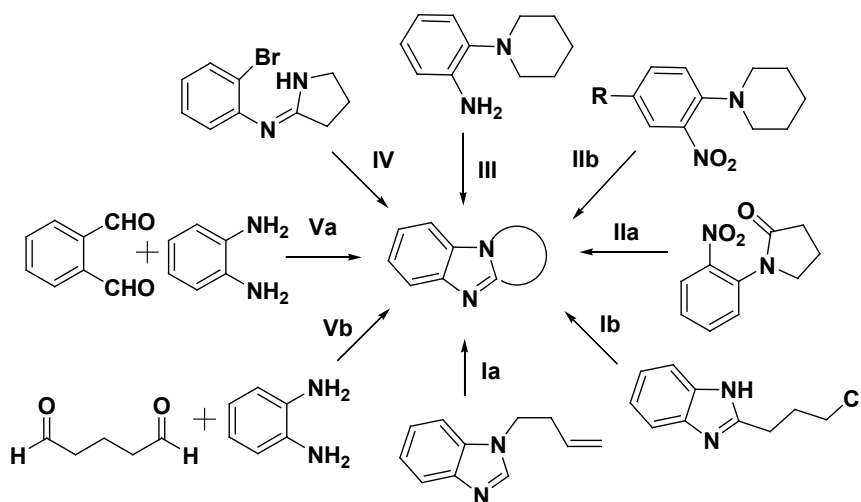


Fig. 2. Condensed benzimidazole derivatives with various biological activities

However, the development of such drugs is challenging procedure. Their synthesis includes various stages of heterocyclic core formation and further functionalisation. It allows ones to obtain molecules with the required periphery.

The chemical processes used to produce a condensed polynuclear heterocyclic system are the most diverse (Scheme 1).



Scheme 1. Methods of condensed benzimidazole derivatives synthesis: **I** - annelation of the limit cycle (**a** - with formation of C-C bond; **b** - with formation of C-N bond); **II** - intramolecular reductive cyclisation (**a** - nitroanilides; **b** - nitro compounds containing the limit azagetherocycle); **III** - oxidative amination; **IV** - N-arylation of amidines; **V** - condensation of *ortho*-phenylenediamines with dialdehydes (**a** - to form tricyclic compounds; **b** - to form tetracyclic compounds).

They can be classified into three groups. The first group includes methods based on annelation of the limit heterocycle to imidazole (Scheme 1, **I**) [26-30]. In the second group, the formation of the imidazole cycle occurs (Scheme 1, **II-IV**) [31-45]. These reactions are intramolecular reductive [31-39] or oxidative amination [11, 40-42] as well as N-arylation reactions of amidines [43, 44]. Methods of synthesis of condensed heterocyclic nucleus are also



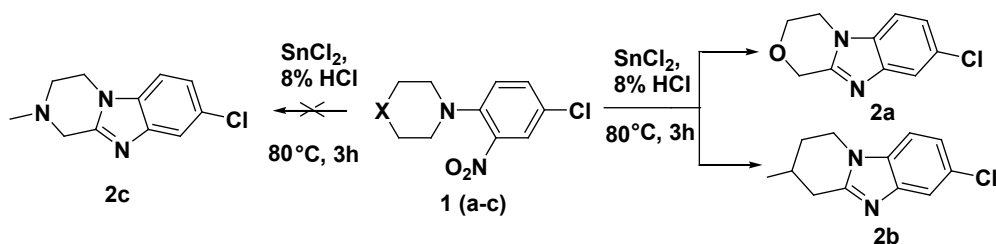
described; it causes the formation of two annelated heterocycles at once – a limit and an unsaturated one (Scheme 1, **V**) [45, 46].

The method based on the reaction of intramolecular reductive amination seems to be more promising among the methods of synthesis of condensed benzimidazole derivatives shown on Scheme 1. The advantages are that several processes (reduction and heterocyclisation) are performed in one reactor at once. As a result, the number of reagent loading, isolation, and purification of target products is reduced. Substrates for this reaction can be readily obtained using cheap and available reagents.

We have previously used this strategy to prepare 1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazoles [32]. To determine the limits of applicability of this method for the synthesis of other condensed benzimidazole derivatives, we conducted the intramolecular reductive amination reaction of various *ortho*-nitro-*tert*-anilines: 4-(2-nitro-4-chlorophenyl)-4-morpholine (**1a**), 1-(2-nitro-4-chlorophenyl)-4-methylpiperidine (**1b**) and 1-(2-nitro-4-chlorophenyl)-4-methylpiperazine (**1c**). These substances contained both atoms and groups of atoms increasing (Compound **1b**) and decreasing (Compound **1a, c**) the electron density at the reaction centre.

Main body

The reductive heterocyclisation of *ortho*-nitro derivatives **1 (a-c)** was conducted under previously established conditions [32]: reducing agent was SnCl₂; reducing agent application time was 3 h; HCl concentration was 8%; temperature was 80 °C. The reducing agent was taken in the amount necessary to reduce the nitro group to nitroso-, since it was assumed that cyclisation occurs as a result of the attack of this group on the methylene carbon atom of the heterocycle [31].



1 a X = O, **b** X = CH-CH₃, **c** X = N-CH₃

Scheme 2.

Analysis of the composition of the products obtained by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry showed the formation of the target heterocyclic systems upon reduction of compounds **1a** and **1b**.

The ¹H NMR spectrum of 8-chloro-3,4-dihydro-1H-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**1b**) had a characteristic arrangement of aliphatic and aromatic proton signals typical for similar compounds [32] (Fig. 3). Three signals of doubled intensity from 6 aliphatic protons of the morpholine cycle were recorded in the strong-field region of the spectrum.

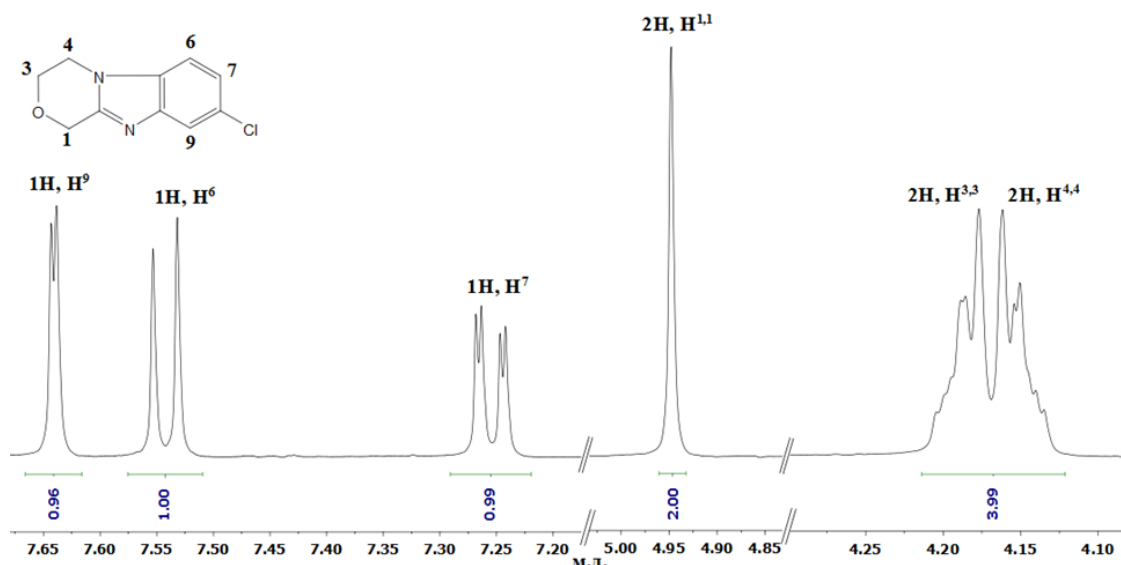


Fig. 3. Fragments of ^1H NMR spectrum of 8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**2a**)

The proton signals of methylene groups also had double intensity in the ^1H NMR spectrum of the previously obtained 7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole (Fig. 4) [31].

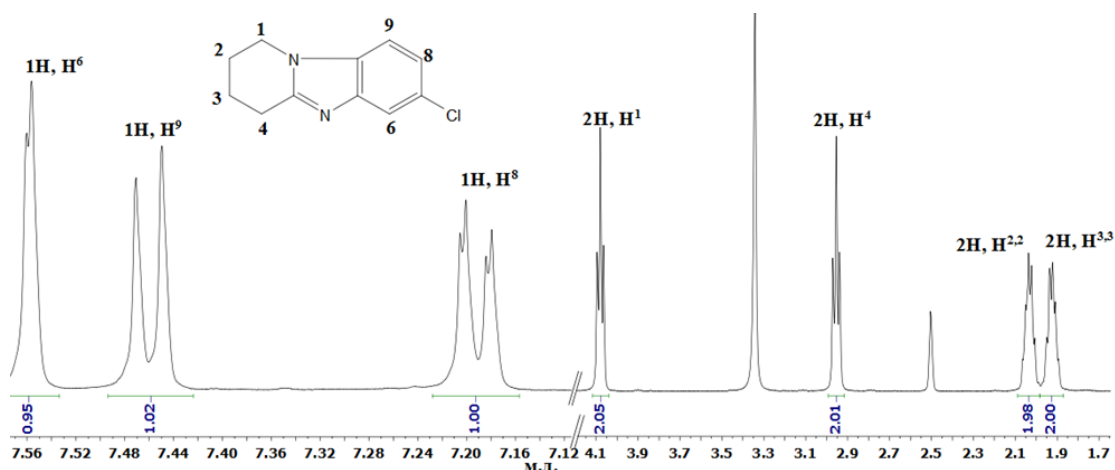


Fig. 4. ^1H NMR fragments of the spectrum of 7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole

In contrast to the ^1H NMR spectra of these substances, the ^1H NMR spectrum of 3-methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole **2b** contained only one instead of the expected 3 signals of doubled intensity originating from protons of methylene groups (Fig. 5, horizontal part of the spectrum). Other methylene protons gave single signals. The attribution of aliphatic proton signals was made based on 2D ^1H - ^1H NOESY spectrum data (Fig. 5).

Interaction cross-peaks of one of the $\text{C}1\text{H}^2$ group protons with the methylene proton H_3 , methylene $\text{H}^{2',2'}$ and aromatic H^9 were observed in the 2D spectrum of compound **2b**. The other proton of this methylene group $\text{H}^{1'}$ had cross peaks only with H^9 and $\text{H}^{2',2'}$. The H^4 and $\text{H}^{4'}$ protons also differed in their interactions with aliphatic protons. $\text{H}^{4'}$ gave a cross-peak with protons of the methyl and C^2H_2 groups, while interaction with methyl and methine H^3 protons was observed for H^4 .

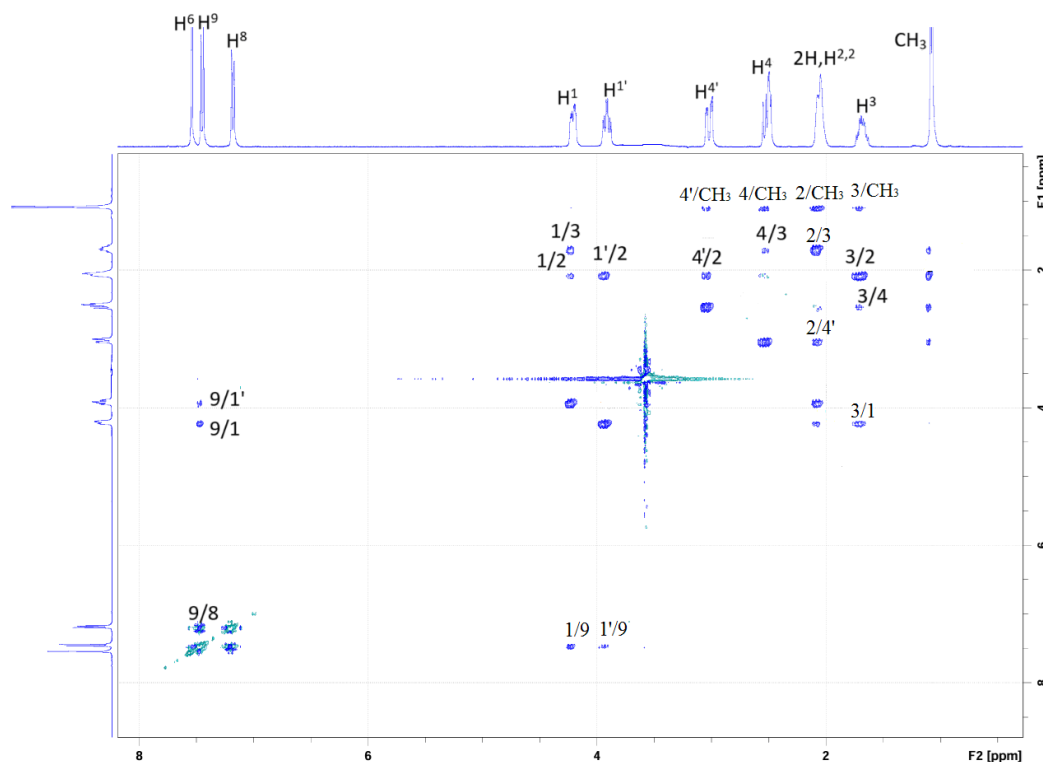


Fig. 5. 2D ^1H - ^1H NOESY spectrum of 3-methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole (**2b**)

To explain the ^1H NMR spectroscopy data, the geometrical parameters of the molecule 3-methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole **2a** were calculated (Fig. 6). The calculation was performed using density functional theory with hybrid exchange-correlation functional with the DFT method B3LYP/6-31G** using ORCA 5.0.4 software. Geometry optimisation was performed using a discrete SMD solvation model. DMSO was used as a solvate shell.

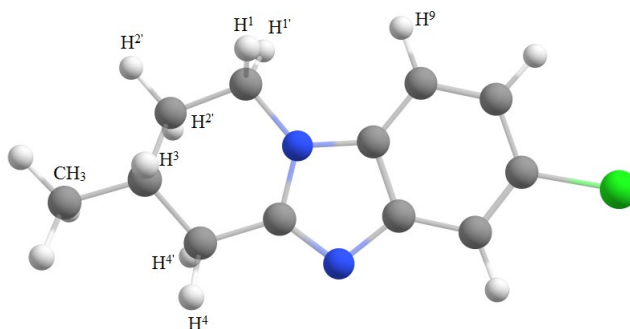


Fig. 6. Optimised molecule of 3-methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole (**2b**) by DFT B3LYP/6-31G** using ORCA 5.0.4 software.

The distances between hydrogen atoms were determined in the optimised molecule of 3-methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole. The protons H^1 и H^3 , $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{4'}$ were spatially close. The distance between them was 2.62 Å and 2.58 Å, respectively. The distances between $\text{H}^{1'}$ и H^3 , $\text{H}^{2'}$ - $\text{H}^{4'}$, atoms, for which no cross-peaks were present in 2D ^1H - ^1H NOESY, were much larger: 3.78 Å and 3.75 Å, respectively.

No formation of the intramolecular cyclisation product **2c** occurred upon reduction of compound **1c** containing the piperazine cycle. Analysis of the composition of the reaction mass

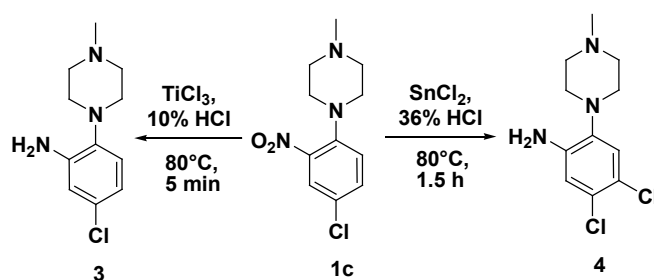


showed the presence of starting substance **1c**, 5-chloro-2-(4-methylpiperazin-1-yl)aniline (**3**) and 4,5-dichloro-2-(4-methylpiperazin-1-yl)aniline (**4**) in the ratio 1:0.21:0.33. The ^1H NMR spectrum of the mixture also contained trace amounts of the undetermined product. The presence of chlorination products was noted earlier in the reduction of similar dinitroarenes [47].

Varying the synthesis conditions and using different protogenic media did not cause the formation of 2-methyl-8-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrazino[1,2-*a*]benzimidazole (**2c**). Nitro compound **1c** and amino products **3** and **4** were always present in the reaction mass. Only their ratio varied depending on the conditions.

The absence of the condensed heterocyclic product in the reaction mass was apparently explained by protonation of the nitrogen atom of the heterocycle bound to three alkyl substituents. Therefore, the nucleophilic properties of the reaction centre decreased and the intramolecular cyclisation process did not occur.

Individually, amino compound **3** was obtained by reduction of **1c** TiCl_3 in 10% HCl (Scheme 3).



Scheme 3.

Two signals from 8 protons of 4-methylene groups were observed in the ^1H NMR spectrum of amine **3** (Fig. 7) in the strong-field region. The signal of the doubled intensity of the amino group protons in the form of a broad singlet was released at 4.99 ppm. The spectrum also contained 3 signals from 3 aromatic protons. The more shielded of the two was H^4 , which was in the *para*-position to the NH_2 group. The H^3 proton with $J = 8.3$ Hz was fixed in the weakest field at 6.85 ppm.

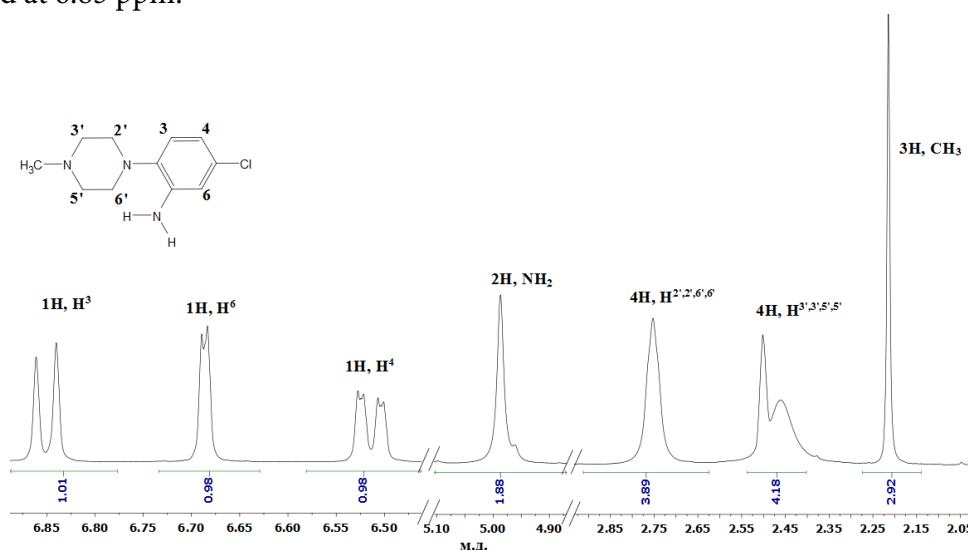


Fig. 7. ^1H NMR fragments of the spectrum of 5-chloro-2-(4-methylpiperazin-1-yl)aniline (**3**)



Dichloroaniline **4** was synthesised in 36% HCl using SnCl_2 as a reducing agent. As compared to amine³, only two signals of aromatic protons at 6.84 ppm and 6.97 ppm were observed in the ^1H NMR spectrum (Fig. 8) of this compound. Their appearance indicated the introduction of a substituent in the 4th position. The proton signal of the amino group shifted slightly to the weak-field region of the spectrum at 5.09 ppm.

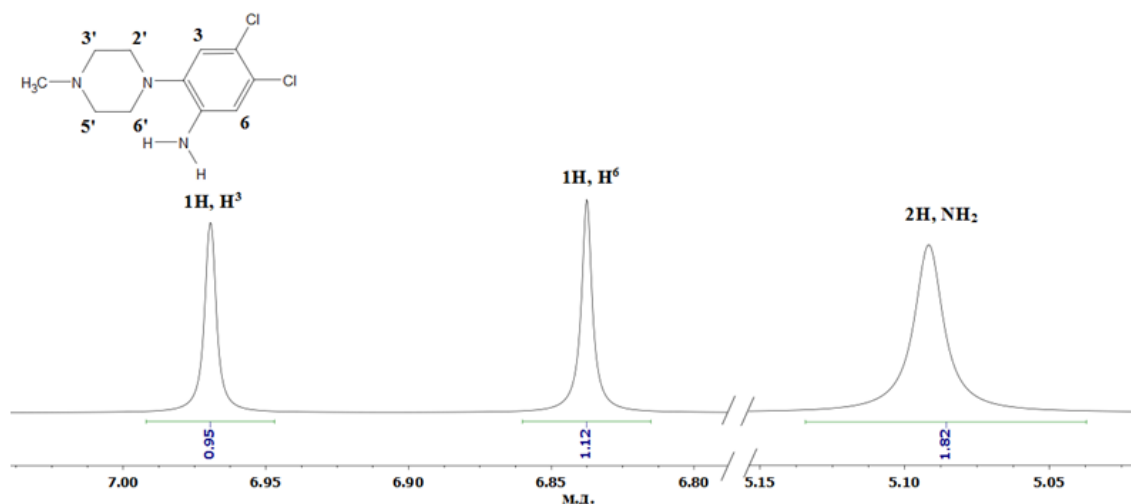


Fig. 8. ^1H NMR fragments of the spectrum of 4,5-dichloro-2-(4-methylpiperazin-1-yl)aniline (**4**)

Thus, the reductive heterocyclisation of *ortho*-nitro-*tert*-anilines can be used to prepare condensed benzimidazole derivatives containing various limiting azagetheterocycles. A limitation of the process is the presence of a heteroatom in the heterocyclic fragment of the substrate protonating during the reduction reaction.

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 $\text{DMSO}-d_6$ solutions. We used the signals of residual solvent protons in ^1H NMR (δ 2.5 ppm) or in ^{13}C NMR (δ = 39.5 ppm) as a reference for counting chemical shifts. Mass spectra were recorded on a FINNIGAN MAT instrument. INCOS 50, electron flux energy 70 eV.

General procedure for the synthesis of 8-chloro-3,4-dihydro-1H-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**2a**) 3-methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole (**2b**)

We added a solution of 0.98 g (0.0043 mol) of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 45 mL of 8% HCl to a solution of 0.0041 mol of _{nitro} compound **1a** or **1b** in 45 mL of 8% HCl at 80 °C for 2 h. The reaction mixture was then stirred for 0.5 h. After cooling, the reaction mixture was treated with NH_4OH to pH 8 and extracted with chloroform. After distillation of chloroform, the resulting dry residue was recrystallised in chloroform.

8-Chloro-3,4-dihydro-1H-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (2a**)** Yield is 91%. T_{melt} 193-196 °C. ^1H NMR spectrum (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.64 (d, 1H, H-9, $J=1.9$), 7.54 (d, 1H, H-6, $J=8.5$), 7.26 (dd, 1H, H-7, $J=8.5$, 1.9), 4.95 (s, 2H, H-1,1), 4.18 (dtt, 4H, H-3,3,4,4, $J=8.4$, 5.8, 2.9). ^{13}C NMR spectrum (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 150.44, 143.86, 133.61,



127.02, 122.44, 118.77, 111.82, 65.01, 63.91, 42.62. HRMS: m/z calculated $C_{10}H_{10}ClN_2O$ 209.6516 $[M+H]^+$, found 209.6511.

3-Methyl-7-chloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazole (2b). Yield is 92%. $T_{\text{melt.}}$ 127-129 °C. 1H NMR Spectrum (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.54 (d, 1H, H-6, $J=1.3$), 7.45 (d, 1H, H-9, $J=8.4$), 7.18 (dd, 1H, H-8, $J=8.5, 1.8$), 4.16 – 4.26 (m, 1H, H-1), 3.87 – 3.97 (m, 1H, H-1'), 2.95 – 3.07 (m, 1H, H-4'), 2.57 – 2.46 (m, 2H, H-4), 2.12 – 2.01 (m, 2H, H-2,2), 1.61-1.75 (m, 1H, H-3), 1.08 (d, 3H, CH_3 , $J=6.4$). Spectrum ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO - d_6) δ 154.13, 144.07, 133.87, 126.64, 121.87, 118.09, 111.59, 42.11, 33.31, 30.14, 27.34, 21.38. HRMS: m/z calculated $C_{12}H_{14}ClN_2$ 221.7054 $[M+H]^+$, found 221.7056.

Methods for the synthesis of 5-chloro-2-(4-methylpiperazin-1-yl)aniline (3).

We added 28 mL of a 15% solution of $TiCl_3$ in 10% HCl to a solution of 1 g (0.0039 mol) of nitro compound **1c** in 35 mL of 10% HCl at 80 °C. The reaction mixture was stirred for 5 min and cooled. After cooling, the reaction mixture was treated with NH_4OH to pH 8 and extracted with chloroform. After distillation of chloroform, the resulting dry residue was recrystallised in a mixture of hexane and chloroform. Yield is 91%. $T_{\text{melt.}}$ 150-152 °C. 1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO- d_6) δ 6.85 (d, 1H, H-3, $J=8.3$), 6.69 (d, 1H, H-6, $J=2.5$), 6.51 (dd, 1H, H-4, $J=8.3, 2.5$), 4.99 (s, 2H, NH_2), 2.75 (t, 4H, H-2',2',6',6', $J=4.8$), 2.53 – 2.37 (t, 4H, H-3',3',5',5', $J=4.8$), 2.21 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (101 MHz, DMSO- d_6) δ 144.65, 137.67, 128.65, 121.16, 116.27, 113.97, 55.76, 50.88, 46.53. HRMS: m/z calculated $C_{11}H_{17}ClN_3$ 226.7252 $[M+H]^+$, found 226.7250

Methods for the synthesis of 4,5-dichloro-2-(4-methylpiperazin-1-yl)aniline (4).

We added 2.7 g (0.0119 mol) of $SnCl_{2 \cdot 2H_2O}$ in 45 mL of 36% HCl to a solution of 1 g (0.0039 mol) of nitro compound **1s** in 35 mL of 36% HCl at 80 °C for 1.5 h. After cooling, the reaction mixture was treated with NH_4OH to pH 8 and extracted with chloroform. After distillation of chloroform, the resulting dry residue was recrystallised in methanol. Yield is 64%. $T_{\text{melt.}}$ 128-131 °C. 1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO- d_6) δ 6.97 (s, 1H, H-3), 6.84 (s, 1H, H-6), 5.09 (s, 2H, NH_2), 2.79 (t, 4H, H-2',2',6',6', $J=4.8$), 2.54 (t, 4H, H-3',3',5',5', $J=4.8$), 2.22 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (101 MHz, DMSO- d_6) δ 144.69, 137.68, 128.68, 121.19, 116.32, 113.99, 55.77, 50.88, 46.53. HRMS: m/z calculated $C_{11}H_{16}Cl_2N_3$ 261.1703 $[M+H]^+$, found 261.1707

We performed quantum chemical calculations of the electronic structure using the ORCA 5.0.4 software within the density functional theory with hybrid exchange-correlation functional (DFT B3LYP/6-31G** method) for open electron shells. The effect of the medium was considered using an electron density solvation model (SMD). DMSO was used as a solvate shell. We used software and ChemCraft [48] for data processing, visualisation, and estimation of the interatomic distances of the optimised molecules.

The work was performed under the State Assignment for research and development of Yaroslavl State Medical University for 2025 from the Ministry of Health of the Russian Federation on the topic 'Development of new drugs for targeted chemotherapy of oncological diseases based on condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom'.



References

1. **Demirayak S., Mohsen U.A., Karaburun A.C.** Synthesis and anticancer and anti-HIV testing of some pyrazino[1,2-a]benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2002, 37(3), 255–260. DOI: 10.1016/S0223-5234(01)01313-7.
2. **Nowicka A., Liszkiewicz H., Nawrocka W.P., Wietrzyk J., Kempńska K., Dryś A.** Synthesis and antiproliferative activity *in vitro* of new 2-aminobenzimidazole derivatives. Reaction of 2-arylideneaminobenzimidazole with selected nitriles containing active methylene group. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2014, 12, 1047–1055. DOI: 10.2478/s11532-014-0533-3.
3. **Sondhi S.M., Rani R., Singh J., Roy P., Agrawal S.K., Saxena A.K.** Solvent free synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of tricyclic and tetracyclic benzimidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, 20(7), 2306–2310. DOI: 10.1016/j.bmcl.2010.01.147.
4. **Moriarty E., Carr M., Bonham S., Carty M. P., Aldabbagh F.** Synthesis and toxicity towards normal and cancer cell lines of benzimidazolequinones containing fused aromatic rings and 2-aromatic ring substituents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(9), 3762–3769. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.05.025.
5. **O'Donovan L., Carty M. P., Aldabbagh F.** First synthesis of N-[(aziridin-2-yl)methyl]benzimidazolequinone and analysis of toxicity towards normal and Fanconi anemia cells. *Chem. Commun.*, 2008, (43), 5592–5594. DOI: 10.1039/B814706J.
6. **Fahey K., O'Donovan L., Carr M., Carty M. P., Aldabbagh F.** The influence of the aziridinyl substituent of benzimidazoles and benzimidazolequinones on toxicity towards normal and Fanconi anaemia cells. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(5), 1873–1879. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.01.026.
7. **Thummanagoti S., Yellol G. S., Sun C.** Microwave-Assisted Tandem Transformation on an Ionic-Liquid Support: Efficient Synthesis of Pyrrolo/Pyridobenzimidazolones and IsoindolinoneFused Benzimidazoles. *Chem. Asian J.*, 2011, 6(9), 2471 – 2480. DOI: 10.1002/asia.201100277.
8. **Enumula S., Pangal A., Gazge M., Shaikh J. A.** Diverse Pharmacological aspects of Benzimidazole Derivatives: A Review. *Res. J. Chem. Sci.*, 2014, 4, 78–88. Available at: <https://isca.me/rjcs/Archives/v4/i4/12.ISCA-RJCS-2014-032.pdf>
9. **Lynch M., Hehir S., Kavanagh P., O'Shaughnessy J., Carty M.P., Aldabbagh F.** Synthesis by radical cyclization and cytotoxicity of highly potent bioreductive alicyclic ring fused [1,2-a]benzimidazolequinones. *Chemistry*, 2007, 13(11), 3218–3226. DOI: 10.1002/chem.200601450.
10. **Fagan V., Bonham S., Carty M.P., Aldabbagh F.** One-pot double intramolecular homolytic aromatic substitution routes to dialicyclic ring fused imidazobenzimidazolequinones and preliminary analysis of anticancer activity. *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8(14), 3149–3156. DOI: 10.1039/c003511d.
11. **Suleman A., Skibo E.B.** A comprehensive study of the active site residues of DT-Diaphorase: rational design of benzimidazolediones as DT-Diaphorase substrates. *J. Med. Chem.*, 2002, 45 (6), 1211–1220. DOI: 10.1021/jm0104365.
12. **A. Ts. Mavrova.** Synthesis and antitrichinellosis activity of some 2-substituted-[1,3]thiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-ones. *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 13, 5550–5559. DOI: 10.1016/j.bmc.2005.06.046.
13. **Pridvorov G.V., Mukha O.Yu., Lipatov V.A.** Protivosudorozhnye svoistva kondensirovannykh proizvodnykh imidazobenzimidazola: tezisy dokladov Rossiiskoi konferentsiya po meditsinskoi khimii s mezhdunarodnym uchastiem «MedKhim-Rossiya 2021», 2021, 439. DOI: 10.19163/medchemrussia2021-2021-439 (in Russian).
14. **Dolzhenko A.V., Chui W.K., Dolzhenko A.V., Chan L.W.** Synthesis and biological activity of fluorinated 2-amino-4-aryl-3,4-dihydro[1,3,5]triazino[1,2-a]benzimidazoles. *J. Fluorine Chem.*, 2005, 126(5), 759–763. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2005.02.009.
15. **Kaur P., Wakode S. R.** Antimicrobial properties of benzimidazole and Mannich bases of benzimidazole: A review. *Int. J. Sci. Res.*, 2016, 5(3), 762–772. Available at: <https://www.ijsr.net/archive/v5i3/NOV161972.pdf> (accessed 11.11.2024).
16. **Badawey E.S.A., Rida S.M., Soliman F.S., Kappe T.** Benzimidazole condensed ring systems, VI: Organic azides in heterocyclic synthesis, X: Synthesis of some substituted pyrimido[1,6-a]-benzimidazoles as potential antimicrobial agents. *Monatsh Chem.*, 1989, 120, 1159–1164.



17. Villa P., Arumugam N., Almansour A.I., Kumar R.S., Mahalingam S.M., Maruoka K., Thangamani S. Benzimidazole tethered pyrrolo[3,4-b]quinoline with broad-spectrum activity against fungal pathogens. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2019, 29(5), 729-733. DOI: 10.1016/j.bmcl.2019.01.006.
18. Mohamed B.G., Abdel-Alim A.M., Hussein M.A. Synthesis of 1-acyl-2-alkylthio-1,2,4-triazolobenzimidazoles with antifungal, anti-inflammatory and analgesic effects. *Acta Pharm.* 56(1) 31. Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/14378832.pdf> (accessed 11.11.2024).
19. Chernyshov V.V., Yarovaya O.I., Fadeev D.S., Gatilov Y.V., Esaulkova Y.L., Muryleva A.S., Sinegubova K.O., Zarubaev V.V., Salakhutdinov N.F. Single-stage synthesis of heterocyclic alkaloid-like compounds from (+)-camphoric acid and their antiviral activity. *Mol Divers*, 2020, 24, 61–67. DOI: 10.1007/s11030-019-09932-9.
20. De Palma, A.M., Heggermont, W., Leyssen, P., Pürstinger, G., Wimmer, E., De Clercq, E., Rao A., Monforte A.M., Chimirri A., Neyts J. Antienterovirus activity and structure–activity relationship of a series of 2,6-dihalophenyl-substituted 1H,3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazoles. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2007, 353 (3), 628-632. DOI: 10.1016/j.bbrc.2006.12.063.
21. Gaba M., Sing S., Mohan C. Benzimidazole: An emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, 76, 494-505. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.01.030.
22. Srikanth L., Raj V.V., Raghunandan N., Venkateshwerlu L. Recent advances and potential pharmacological activities of benzimidazole derivatives. *Der Pharma Chem.*, 2011, 3(2), 172-193. DOI: 10.5555/20113163843.
23. Jain K.S., Shah A.K., Bariwal J., Shelke S.M., Kale A.P., Jagtap J.R., Bhosale A.V. Recent advances in proton pump inhibitors and management of acid-peptic disorders. *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, 15(3), 1181-1205. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.07.068.
24. Vandyshev D.Yu., Kovygin Y.A., Khmelevskaya T.N., Shcherbakov K.A., Shikhalieva K.D., Smoliannikova M.Yu., Shikhaliev H.S. Synthesis of 3,4-dihydropyrimido[1,2-a]benzimidazoles, promising CRF1 receptor antagonists. *Russian Chemical Bulletin*, 2024, 73(4), 994-1004.
25. Aso K., Kobayashi K., Takai T., Kojima T., Tokumaru K., Mochizuki M. U.S. Patent No. 8901141, 2009.
26. Tan K.L., Bergman R.G., Ellman J.A. Annulation of alkenyl-substituted heterocycles via rhodium-catalyzed intramolecular C-H activated coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(11), 2685-2686. DOI: 10.1021/ja0058738.
27. Tan K.L., Park S., Ellman J.A., Bergman R.G. Intermolecular coupling of alkenes to heterocycles via C-H bond activation. *J. Org. Chem.*, 2004, 69(21), 7329-7335. DOI: 10.1021/jo048666p.
28. Haque M.R., Rasmussen M. Ambident heterocyclic reactivity: Intramolecular alkylations of 2,4-disubstituted benzimidazoles. *Tetrahedron*, 1997, 53(20), 6937-6958. DOI: 10.1016/S0040-4020(97)00394-3.
29. Bastug G., Eviolitte C., Marko I.E. Functionalized orthoesters as powerful building blocks for the efficient preparation of heteroaromatic bicycles. *Org. Lett.*, 2012, 14(13), 3502-3505. DOI: 10.1021/ol301472a.
30. Allin S.M., Bowman W.R., Karim R., Rahman S.S. Aromatic homolytic substitution using solid phase synthesis. *Tetrahedron*, 2006, 62(18), 4306-4316. DOI: 10.1016/j.tet.2006.02.071.
31. Begunov R.S., Sakulina V.O., Syroeshkin M.A., Saverina E.A., Sokolov A.A., Minyaev M.E. Electroreductive heterocyclization of *ortho*-piperidino substituted nitro(het)arenes. *Mendeleev Commun.*, 2020, 30(5), C. 633-635. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.027.
32. Begunov R.S., Sokolov A.A., Filimonov S.I. Synthesis of Quinone's Derivatives of Benzannelated Heterocycles with a Bridgehead Nitrogen. *ZhOrKh.*, 2020, 56(8), 1222-1232. DOI: 10.31857/S051474922008008X (in Russian).
33. Hubbard J.W., Piegols A.M., Söderberg B.C.G. Palladium-catalyzed N-heteroannulation of N-allyl- or N-benzyl-2-nitrobenzenamines: synthesis of 2-substituted benzimidazoles. *Tetrahedron*, 2007, 63(30), 7077-7085. DOI: 10.1016/j.tet.2007.05.010.
34. Meth-Cohn O., Suschitzky H. Heterocycles by ring closure of *ortho*-substituted *t*-anilines (The *t*-amino effect). *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1972, 14, 211-278. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60954-X.
35. Tong S., Xu Z., Mamboury M., Wang Q., Zhu J. Aqueous Titanium Trichloride Promoted Reductive Cyclization of *o*-Nitrostyrenes to Indoles: Development and Application to the Synthesis of Rizatriptan and Aspidospermidine. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54(40), 11809-11812. DOI: 10.1002/anie.201505713.



36. Joardar S., Bhattacharyya A., Das S. A palladium on carbon catalyzed one-pot synthesis of substituted benzimidazoles. *Synthesis*, 2014, 46(22), 3121-3132. DOI: 10.1055/s-0034-1378454.
37. Duchek J., Vasella A. Synthesis of Benzimidazoles by Phosphine-Mediated Reductive Cyclisation of *ortho*-Nitro-anilides. *Helv. Chim. Acta.*, 2011, 94(6), 977-986. DOI: 10.1002/hlca.201100123.
38. Alonso J., Halland N., Nazaré M., R'kyek O., Urmann M., Lindenschmidt A. A Direct, Regioselective Palladium-Catalyzed Synthesis of N-Substituted Benzimidazoles and Imidazopyridines. *Eur. J. Org. Chem.* 2011, 2011(2), 234–237. DOI: 10.1002/ejoc.201001423.
39. Nguyen T.B., Ermolenko L., Al-Mourabit A. Formic acid as a sustainable and complementary reductant: an approach to fused benzimidazoles by molecular iodine-catalyzed reductive redox cyclization of *o*-nitro-*t*-anilines. *Green Chemistry*, 2016, 18(10), 2966-2970. DOI: 10.1039/C6GC00902F.
40. Sun X., Lv X. H., Ye L. M., Hu Y., Chen Y. Y., Zhang X. J., Yan M. Synthesis of benzimidazoles via iridium-catalyzed acceptorless dehydrogenative coupling. *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13(27), 7381-7383. DOI: 10.1039/C5OB00904A.
41. Xue D., Long Y.Q. Metal-free TEMPO-promoted C (sp³)-H amination to afford multisubstituted benzimidazoles. *J. Org. Chem.*, 2014, 79(10), 4727-4734. DOI: 10.1021/jo5005179.
42. Fagan V., Bonham S., McArdle P., Carty M. P., Aldabbagh F. Synthesis and Toxicity of New Ring-Fused Imidazo[5,4-*f*]benzimidazolequinones and Mechanism Using Amine N-Oxide Cyclizations. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012., 2012(10), 1967-1975. DOI: 10.1002/ejoc.201101687.
43. Baars H., Beyer A., Kohlhepp S. V., Bolm C. Transition-metal-free synthesis of benzimidazoles mediated by KOH/DMSO. *Org. Lett.*, 2014, 16(2), 536-539. DOI: 10.1021/ol403414v.
44. Liubchak K., Nazarenko K., Tolmachev A. Synthesis of annulated benzimidazoles via amidine cyclization. *Tetrahedron*, 2012, 68(14), 2993-3000. DOI: 10.1016/j.tet.2012.02.027.
45. Chen J., Qu J., Zhang Y., Chen Y., Liu N., Chen B. Metal-free construction of tricyclic or tetracyclic compounds-acid-promoted synthesis of benzo[4,5]imidazo[2,1-*a*]isoindole and 1,2-dialkyl-2,3-dihydrobenzimidazoles. *Tetrahedron*, 2013, 69(1), 316-319. DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.030.
46. Elder M. S., Melson G. A., Busch D. I. Reactions of coordinated ligands. XII. The synthesis of *o*-benzylene-2,1-benzimidazole in the presence of nickel (II) ions, and a study of some of its metal complexes. *Inorg. Chem.*, 1966, 5(1), 74-77. DOI: 10.1021/ic50035a018.
47. Begunov R.S., Sokolov A.A. One-reactor reduction and halogenation of N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*, 2022, 3(2), 30-36. DOI: 10.52957/27821900_2022_02_30 (in Russian).
48. Zhurko G.A. Chemcraft. Version 1.6. Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (accessed at 12.02.2024).

Received 11.12.2024

Approved after reviewing 22.01.2025

Accepted 06.02.2025



EFFECT OF CARBON NANOTUBE FUNCTIONALISATION ON THE STRENGTH PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE CRYOGELS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

A.L. Pykin¹, N.N. Borisova², S.I. Zhrebtssov¹

Alexey Leonidovich Pykin, Postgraduate Student, Natalia Nikolaevna Borisova, Junior Researcher, Sergey Igorevich Zhrebtssov, Doctor of Chemical Sciences

¹The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Prospekt, 18, bnn008@yandex.ru

²Research Institute of Complex Problems of Cardiovascular Diseases, 650002, Russia, Kemerovo, L.S. Barbarash Boulevard, 6, pkinalleksey@icloud.com, sizh@yandex.ru

Keywords: carbon nanotubes, polyvinyl alcohol, cryogels, functionalisation, composite materials

Abstract. The paper investigates the effect of carbon nanotube (CNT) functionalisation on the strength properties of nanocomposite cryogels based on polyvinyl alcohol (PVS). The functionalisation of CNTs using different functional groups focuses on improving the adhesion of nanotubes and polymer matrix. It can significantly improve the mechanical properties of the obtained composites. During the experiment we performed tensile strength tests with different concentrations of unmodified, oxidised (CNT-COOH), and polyvinyl alcohol modified (CNT-PVS) carbon nanotubes. Hence, the introduction of CNTs and CNT-COOH into the PVA cryogel matrix causes a significant increase in the strength properties. However, a statistically significant difference in the strength properties of composites with CNTs and CNT-COOH was only at a concentration of 0.1%. At the same time, the introduction of CNT-PVC up to a concentration of 0.5% enhances the strength characteristics of cryogels. The further increase in the concentration of CNT-PVC causes a decrease in the tensile strength.

For citation:

Pykin A.L., Borisova N.N., Zhrebtssov S.I. Effect of carbon nanotube functionalisation on the strength properties of nanocomposite cryogels based on polyvinyl alcohol // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 99-106. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Polyvinyl alcohol (PVA) cryogels are macroporous heterophase gels formed through cryostructuring (freeze-thaw) process of PVA solution [1]. PVA cryogels have a number of unique properties such as biocompatibility, non-toxicity, porosity, high water content, and simple production methods. Therefore, they are widely used in biomedicine [2].

However, the current application of such materials is limited by their poor mechanical properties, namely the lack of the required strength. The properties of the resulting PVA cryogels are easily adjustable and depend on the concentration of the PVA stock solution, the molecular weight of the polymer, the number of cryostructuring cycles, and the solvent



composition. A number of scientific papers by Lozinskii [1, 3] and publications by foreign authors [2, 4-6] have studied these dependencies in detail.

The production of polymer nanocomposite materials is a trend in modern applied chemistry. They are obtained by introducing nanoparticles into polymer matrixes to change their operational properties.

To obtain PVA nanocomposite cryogels, we used single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) as a filler for cryogel polyvinyl matrix. They appear as cylindrical molecules made of coiled sheets of graphene [7]. SWCNTs are promising components of modern nanocomposite materials due to their unique physical and mechanical properties [8].

The introduction of CNTs into the polymer matrix can improve the physical and mechanical properties of nanocomposite materials. However, the high surface energy of CNTs and their low affinity to polar polymer matrices allows their agglomeration. It can negatively affect the final properties of the composite. Indeed, to obtain a high-quality nanocomposite material, it is necessary to ensure a uniform distribution of CNTs in the volume of the polymer matrix [8].

Two groups of methods are used to reduce the size of agglomerates and enhance the interaction of CNTs with the dispersion medium: mechanical (e.g., ultrasound treatment) and chemical (grafting of functional groups by chemical reaction) one. According to the authors [9, 10], a uniform distribution of CNTs in the polymer matrix can be obtained by combining mechanical methods with chemical treatment of CNTs.

Nowadays, there are a number of studies on the preparation and properties of nanocomposite materials based on PVA and CNTs [11-14]. The nanocomposite materials containing CNTs exhibit properties that differ significantly from those of pure PVC. These changes are due to the interaction of CNTs with the polymer matrix. It causes changes in the operational properties of the samples and provides new opportunities for their application in various fields.

The purpose of this study is to evaluate the effect of CNT functionalisation on the strength properties of polyvinyl alcohol-based nanocomposite cryogels.

The object of the study is nanocomposite cryogels prepared of 15% aqueous solutions of PVC with a molecular weight of 89000 Da containing CNTs.

The subject of the study is the durability limit of PVC/CNT-based nanocomposite cryogels.

Main body

The presence of CNTs in the polymer matrix volume can significantly change the mechanical properties of PVC cryogels. At the same time, the aggregation ability of CNTs can negatively affect the characteristics of the obtained material. Chemical functionalisation of CNTs causes the formation of functional groups on their surface. These groups can increase their affinity to the polymer matrix and contribute to better distribution and reduce the risk of agglomeration [8].

We obtained the oxidation product (CNT-COOH) by oxidation of CNTs with a 1:3 mixture of concentrated nitric and sulfuric acids. The oxidation reaction of CNTs causes the



formation of polar oxygen-containing functional groups, mainly carboxyl groups, on the surface of nanotubes. Their presence is confirmed by the signal in the region of 1732.44 cm^{-1} on the IR spectrum (Fig. 1), corresponding to the valence vibrations of the C=O bond in the carboxyl group.

Also an increase in the oxygen content of the oxidation product was recorded by CHNOS analysis from 4.43% for CNTs to 18.95% for CNT-COOH.

The authors of [15] performed the esterification reaction of CNT-COOH with polyvinyl alcohol, resulting in the product CNT-PVC, soluble in hot water. It allows us to assume the formation of the most uniform dispersion in water to obtain nanocomposite materials. The oxygen content with the synthesised CNT-PVC modification increased to 37.04% according to CHNOS analysis. It is due to the presence of the polymer cross-linked with CNTs.

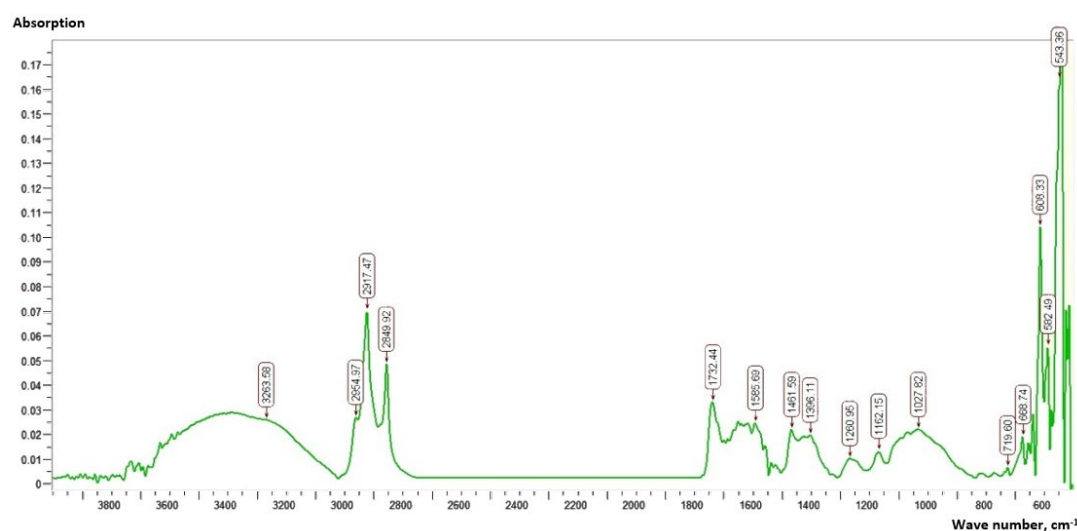


Fig. 1. IR spectrum of CNT-COOH

CNTs, CNT-COOH in amounts of 0.1; 0.5 and 1% and CNT-PVC in amounts of 0.5; 1 and 2% were used as filler for the polyvinyl matrix obtained from a 15% aqueous polymer solution. Figure 2 shows the dependence of the tensile strength of PVC/CNT nanocomposite cryogels on the CNT concentration.

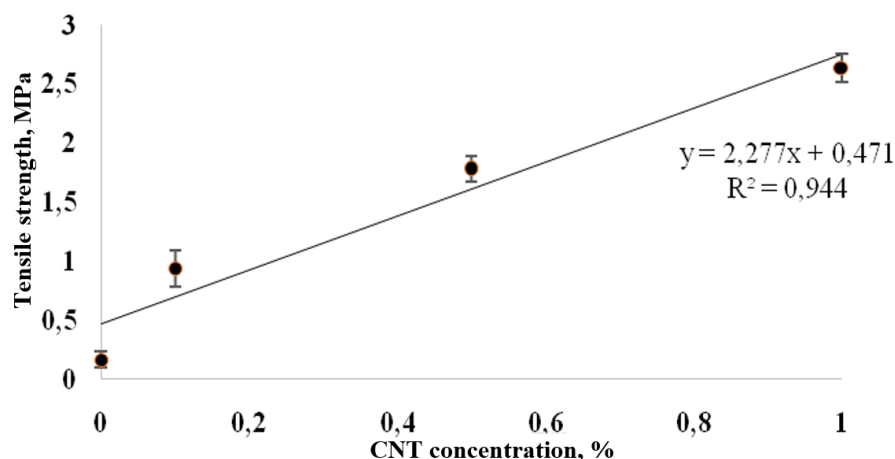


Fig. 2. Dependence of strength of aqueous nanocomposite cryogels based on 15% PVC/CNT on CNT concentration



Fig. 2 shows the increase in tensile strength by introducing CNTs in 15% polyvinyl matrix in the amount of 1% was about 15 times from 0.17 ± 0.07 MPa to 2.64 ± 0.12 MPa.

The presence of polar functional groups on the surface of CNTs causes an improved distribution of nanoparticles in polar media. Generally, the introduction of CNT-COOH would cause an even greater increase in the strength properties of PVC-based cryogels compared to the use of the original CNTs. Nanocomposite cryogels from aqueous 15% PVC₈₉ solutions containing CNT-COOH were prepared to test the hypothesis. Figure 3 summarises the results of the strength tests.

Indeed, raise of the concentration of CNT-COOH increases the strength characteristics of the materials. However, a comparative analysis of the effect of CNTs and CNT-COOH on the ultimate strength of nanocomposites showed a statistically significant difference in the strength characteristics at a nanoparticle concentration of 0.1%. At the same time, the differences in strength were insignificant in the range of higher nanotube concentrations (0.5%; 1%) (Fig. 4).

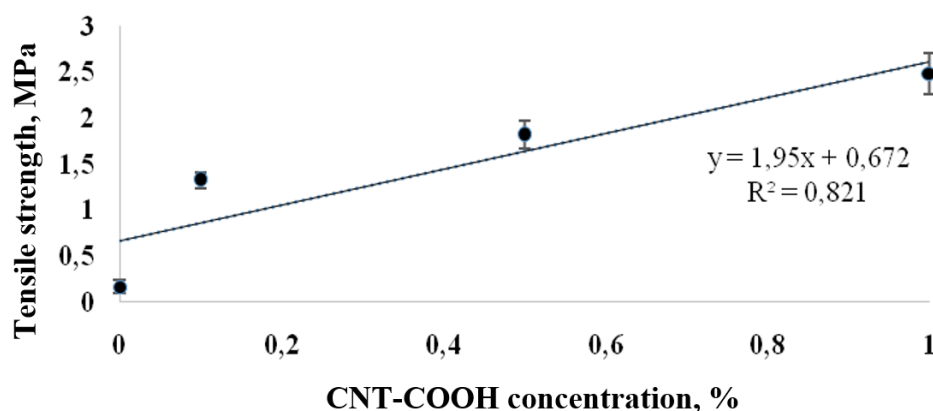


Fig. 3. Dependence of strength limit of aqueous nanocomposite cryogels based on 15% PVC/CNT-COOH on CNT-COOH concentration

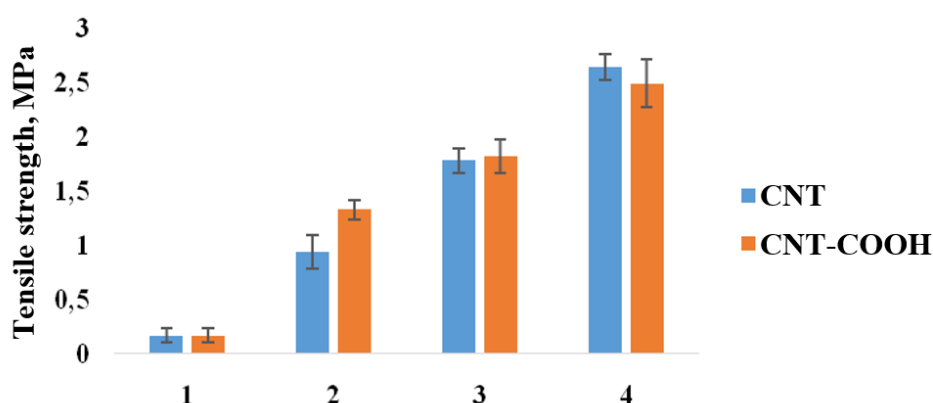


Fig. 4. Comparison of the strength of aqueous nanocomposite cryogels based on 15% PVC₈₉ at different modifications of CNTs: 1 - 0%; 2 - 0.1%; 3 - 0.5%; 4 - 1%

We were able to obtain nanocomposite cryogels with modified CNT-PVCs from aqueous 15% PVC₈₉ solution with nanoparticle concentrations of 0.5%; 1% and 2%. Figure 5 shows the results of physical-mechanical tests.

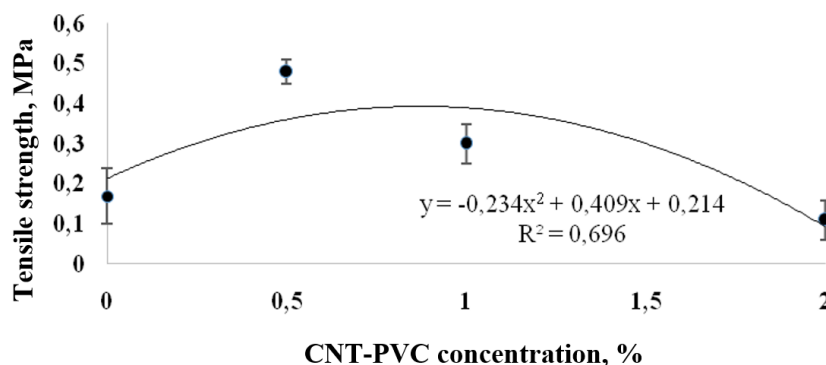


Fig. 5. Dependence of the strength of aqueous nanocomposite cryogels based on 15% PVC₈₉/CNT-PVC on the concentration of CNT-PVC

According to the diagram (Figure 5), the tensile strength of the materials raised with increasing CNT-PVC concentration up to 0.5% almost 3 times, from 0.17 ± 0.07 MPa to 0.48 ± 0.03 MPa. However, further increase in CNT-PVC content up to 2% causes a decrease in strength properties to 0.11 ± 0.05 MPa.

Conclusions

Chemical functionalisation of carbon nanotubes using a mixture of concentrated sulphuric and nitric acids and the esterification reaction of oxidised carbon nanotubes with polyvinyl alcohol significantly improves the distribution of nanoparticles in the polar dispersion medium. The introduction of original and oxidised carbon nanotubes into cryogel aqueous 15% polyvinyl matrix (PVC₈₉) causes an increase in the tensile strength of the samples by about 14-15 times at a filler concentration of 1%. A statistically significant difference in the strength characteristics of nanocomposite cryogels containing original and oxidised carbon nanotubes can be observed only at low concentration (0.1%). The differences in strength properties become statistically insignificant at high concentrations. The introduction of carbon nanotubes modified with polyvinyl alcohol causes an increase in strength characteristics by almost 3 times at a concentration of 0.5%. However, with further increase in the content, a significant decrease in the tensile strength is observed. The results obtained indicate the possibility to achieve maximum mechanical properties using original and oxidised carbon nanotubes. This provides opportunities for further research towards tuning the properties of nanocomposites.

Experimental part

We used the following substances without further purification: polyvinyl alcohol with a molecular weight of 89000 Da with a degree of hydrolysis of *O*-acyl groups of 99% (Sigma-Aldrich, USA); single-walled carbon nanotubes with a diameter of 1.6 ± 0.4 nm, length > 5 μ m, and carbon content $\geq 93\%$ as the main component (Sigma-Aldrich, USA); nitric acid, 70% aqueous solution (Sigma-Aldrich, USA); sulphuric acid, 98% aqueous solution (Reakhim, Russia); 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (Sigma-Aldrich, USA); 4-dimethylaminopyridine (DMAP) (Sigma-Aldrich, USA); hydroxybenzotriazole (HOBT) (Sigma-Aldrich, USA); acetone (Reakhim, Russia); dimethyl sulfoxide (DMSO) (Sigma-Aldrich, USA); distilled water.



Methodology for preparation of nanocomposite cryogels based on polyvinyl alcohol and carbon nanotubes

We disintegrated the CNT suspension in distilled water for 15 min under the action of ultrasonic homogeniser Q500 (Qsonica, USA) with an output power of 500 W, frequency 20 kHz, and oscillation amplitude 20%. We added a weight of dry PVC to the obtained dark dispersion and stirred by heating to 95 °C until a homogeneous suspension was formed. After that, we divided the obtained mixture between two glasses with a fixed gap of 1 mm, incubated at -40 °C for 24 hours, and then gradually thawed for 24 hours at room temperature. We treated the samples with one cycle of cryostructuring, after that we washed with distilled water from the residues of uncrosslinked polymer and CNTs for a day.

Oxidation of carbon nanotubes

We treated a 0.3 g CNT suspension with a mixture consisting of 10 mL of concentrated nitric acid and 30 mL of concentrated sulfuric acid (1:3 ratio). We performed the reaction for 6 hours in a Sapphire ultrasonic bath with an operating frequency of 35 kHz. We filtered the oxidation product, washed with distilled water to neutral medium, and air dried to constant weight.

Functionalisation of carbon nanotubes with polyvinyl alcohol

We dissolved suspensions of 0.4 g DCC; 0.066 g DMAP; and 0.13 g HOBt in 15 mL DMSO. We added a 0.166 g weight of oxidised CNTs to the solution, and then the resulting mixture was ultrasonically treated in a Sapphire ultrasonic bath for 1 hour. We then added a solution consisting of 0.166 g of PVC and 10 mL of DMSO to the reaction mixture and continued ultrasonic treatment for 24 hours. The resulting dark mixture was centrifuged at 7200 rpm. We conducted the precipitation of modified CNTs by adding acetone to the supernatant. We purified the sample by dissolution in hot water followed by dialysis process for 3 days and precipitation in acetone. We washed the precipitate with acetone and dried in air to constant weight.

Investigation of mechanical properties of nanocomposite cryogels

We evaluated the mechanical properties of the obtained materials under uniaxial tensile conditions according to ISO 37:2017 at 37°C. We prepared samples for the study on a ZCP 020 punching press (ZwickGmbH&Co. KG, Germany) in the form of rectangular plates using a specially shaped knife B083. It conforms to ISO 37:2017 (n = 7-8) without considering the choice of direction due to the isotropic material properties. We measured the thickness with a thickness gauge - TP with an error tolerance limit of ± 0.01 mm with a clamping force not exceeding 1.5 N. We conducted the study on a universal testing machine Z series (ZwickGmbH&Co. KG, Germany) using a transducer with a nominal force of 50 N, the selected traverse speed of 50 mm/min. We assessed the ultimate strength of the material by the maximum tensile stress (MPa) considering the cross-sectional area of the sample. We evaluated the elastic-deformational properties of the samples by relative elongation corrected for the fracture pattern of the samples (%) and Young's modulus calculated in the range of elongation required to obtain the final product (0 to 125% elongation).

IR spectroscopy

We recorded the infrared spectra of CNTs on an Infracum FT-08 infrared spectrometer (Lumex, Russia) using a multiple disturbed total internal reflection attachment with a ZnSe



prism. We grinded CNT samples with potassium bromide in a microstocke. IR spectra were recorded in the range 4000-500 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} and an accumulation time of 256 scans.

CHNOS-analysis

We determined the content of carbon, hydrogen, sulphur, and oxygen by high-temperature oxidation on an automatic elemental analyser ThermoFlash 2000 manufactured by ThermoScientific (USA).

Statistical analysis of data

We performed statistical analyses of the data using GraphPadPrism 8.0 (GraphPadSoftware, San Diego, CA, USA). We assessed the normality of the distribution using the Kolmogorov-Smirnov criterion. An ANOVA with a posteriori test was used for normally distributed variables to determine differences between groups. We used the Kruskal-Wallis test for non-normally distributed variables to determine differences between groups. We have presented results either as mean and standard deviation or median and interquartile range where it is appropriate. We considered differences to be statistically significant at $p < 0.05$.

References

1. **Lozinsky V.I.** Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol solutions. *Usp. khim.* 1998, 67(7), 641-655. DOI: 10.1070/RC1998V067N07ABEH000399 (in Russian).
2. **Wan W., Bannerman A.D., Yand L., Mak H.** Poly(Vinyl Alcohol) cryogels for biomedical applications. *Adv. Polym. Sci.*, 2014, 263, 283-321. DOI: 10.1007/978-3-319-05846-7_8.
3. **Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I.** Study of cryostructuring of polymer systems: 28. Physicochemical properties and morphology of poly (vinyl alcohol) cryogels formed by multiple freezing-thawing. *Colloid J.*, 2008, 70(2), 189-198. DOI: 10.1134/s1061933x08020117.
4. **Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S., GavGANI J.N., Vasafi E.I., Ta H.T.** Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: present, past and future. *Eur. Polym. J.*, 2022, 164, 110974. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110974.
5. **Hassan C.M., Peppas N.A.** Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules*, 2000, 33(7), 2472-2479. DOI: 10.1021/ma9907587.
6. **Yousong P., Jie D., Yan C., Qianqian S.** Study on mechanical and optical properties of poly (vinyl alcohol) hydrogel used as soft contact lens. *J. Mater. Process. Technol.*, 2016, 31(5), 266-273. DOI: 10.1179/1753555715y.00000000052.
7. **Rakov E.G.** Nanotubes and fullerenes: textbook. University book. Logos, 2006, 376 p. (In Russian).
8. **Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I.** Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymer nanocomposites with their participation. *Usp. khim.* 2010, 79(11), 1027-1064. DOI: 10.1070/RC2010V079N11ABEH004114 (in Russian).
9. **Gorsky S.Yu.** Development of the process of carbon nanotubes functionalisation in nitric acid and hydrogen peroxide vapours, Cand. Sci. Tech. Diss. Moscow, 2014, 182 p. (In Russian).
10. **Vera-Agullo J., Glyria-Pereira A., Valera-Rizo H., Gonzalez J.L., Martin-Gullon I.** Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69(10), 1521-1532. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.032.
11. **Shaffer M.S.P., Windle A.H.** Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites. *Adv. Mater.*, 1999, 11(11), 937-941. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11.
12. **Koysuren O.** Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/carbon nanotube (PVA/CNT) conductive nanofibers. *J. Polym. Eng.*, 2012, 32(6-7), 407-413. DOI: 10.1515/polymeng-2012-0068.
13. **Hordy N., Coulombe S., Meunier J.L.** Plasma Functionalization of the synthesis of stable aqueous nanofluids and poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Plasma Processes Polym.*, 2013, 10(2), 110-118.



14. **Medina Escobar S.A., Isaza Merino C.A., Meza Meza J.M.** Mechanical and thermal behavior of polyvinyl alcohol reinforced with aligned carbon nanotubes. *Materia-Rio de Janeiro*, 2015, 20(3), 794-802. DOI: 10.1590/S1517-707620150003.0085.
15. **Veca L.M., Lu F., Meziani M.J., Cao L., Zhang P., Qi G., Qu L., Shrestha M., Sun Y.-P.** Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets. *Chem. Commun.*, 2009, 18, 2565-2567. DOI: 10.1039/b900590k.

Received 19.11.2024

Approved after reviewing 14.02.2025

Accepted 21.02.2025



EFFECT OF CITRIC ACID CONCENTRATION ON ITS DISSOCIATED AND NON-DISSOCIATED FORMS

F. Miraminzoda¹, M. Rakhimova¹, E.F. Faizullozoda¹, J.A. Davlatshoeva¹,
G.B. Bobonazarzoda²

Farida Miraminzoda, Co-researcher, Faculty of Chemistry; **Mubashirhon Rakhimova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Faculty of Chemistry; **Erkin Fathullo Faizullozoda**, Candidate of Chemical Sciences, Dean of the Faculty of Chemistry; **Jahongul Asanovna Davlatshoeva**, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical and Colloidal Chemistry; **Gulrukhsor Bobonazar Bobonazarzoda**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory 'Physical Chemistry of Homogeneous Equilibria'.

¹Tajik National University, 734025, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Rudaki pr., 17. miraminzoda@mail.ru

²Research Institute of Tajik National University, 734025, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Rudaki pr., 17. eshova81@mail.ru

Keywords:

potentiometry, citric acid, concentration, ionisation constants, pH, dissociated form, undissociated (molecular) form, functional groups

Abstract. The authors have studied the acid-base properties of citric acid by potentiometric titration at a temperature of 298 K and concentrations of $\text{CH}_3\text{Cit}(\text{OH})$ of 0.01 and 0.02 mol/L. The results of potentiometric titration depend on the concentration of substances and the time of setting the equilibrium pH value of the titrated solution. The potentiometric method determined three carboxyl groups of citric acid corresponding to $\text{pK}_{\text{a}1}$, $\text{pK}_{\text{a}2}$, and $\text{pK}_{\text{a}3}$. The values of citric acid dissociation constants for 0.02 mol/L concentration are 2.75, 4.45, and 5.82. The authors constructed the distribution diagrams of dissociated forms for both studied concentrations of citric acid. According to the data obtained, the distribution curves shift to the right on the pH scale with increasing acid concentration.

For citation:

Miraminzoda F., Rakhimova M., Faizullozoda E.F., Davlatshoeva J.A., Bobonazarzoda G.B. Effect of citric acid concentration on its dissociated and non-dissociated forms // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 107-111. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Hydroxycarboxylic acids occur in nature and have high biological activity [1, 2]. For example, citric acid is a bifunctional, complex α -oxycarboxylic acid. It contains four functional groups: three carboxyl groups and one hydroxyl group increasing its acidic properties.

The most important characteristic of an acid is the value of its dissociation constant. It characterises the reactivity and is used for equilibrium calculations. Furthermore, the values of dissociation constants additionally complete the thermodynamic data base of the calculated quantities.

The study of hydroxycarboxylic acid equilibria in aqueous media is particularly important for physical and analytical chemistry. However, this aspect has not been widely researched. Only three values of the dissociation constants of citric acid are usually given in the literature:



pK_{a1} , pK_{a2} , and pK_{a3} . Therefore, it is common to write its formula as $H_3Cit(OH)$. Such data are given in [3, 4]: $pK_{a1} = 3.13$, $pK_{a2} = 4.71$, $pK_{a3} = 6.21$ (using the spectrophotometric method); $pK_{a1} = 3.02$, $pK_{a2} = 4.68$ and $pK_{a3} = 6.18$ (using the potentiometric method).

The purpose of this study is to investigate the acid-base properties of citric acid by potentiometric titration at $T=298.15$ K and a concentration of 0.02 mol/l and compare them with previously obtained data at a concentration of 0.01 mol/l. The results will be used in further study of complexation processes in the system $Fe^{II}-Fe^{III}-H_3Cit(OH)-H_2O$.

Crystalline citric acid of 'CP' grade was used for the experiments; no additional purification was performed. We prepared the KOH solution from fixanal. We kept the ionic strength of the solution constant by adding $NaNO_3$. We determined the concentration of this salt by weight method [5, 6]. All calculations were performed on a computer using *Excel* programme [7, 8].

We conducted potentiometric measurements using the ionometer 'Econix-Expert-001'. We calibrated the instrument using buffer solutions under experimental conditions and the ionic strength of the working solution $I=0.1$ mol/l ($NaNO_3$). We performed the titration with KOH solution. The pH values of the citric acid solution are varied according to the volume of alkali added and given in Table 1.

Table 1. Dependence of pH values of citric acid solution on the volume of KOH at $T=298.15$ K; $C_{H_3Cit(OH)}=0.02$ and $I=0.1$ mol/l.

№	V_{KOH} , ml	pH	C_{KOH}	$C_{H_3Cit(OH)}$	№	V_{KOH} , ml	pH	C_{KOH}	$C_{H_3Cit(OH)}$
1	0	2.323	0	0.02	28	11.6	5.582	0.0116	0.016233766
2	0.4	2.411	0.0004	0.01984127	29	12.0	5.699	0.0120	0.016129032
3	0.8	2.509	0.0008	0.019685039	30	12.4	5.825	0.0124	0.016025641
4	1.4	2.660	0.0014	0.019455253	31	12.8	5.942	0.0128	0.015923567
5	1.8	2.755	0.0018	0.019305019	32	13.2	6.074	0.0132	0.015822785
6	2.0	2.807	0.0020	0.019230769	33	13.6	6.215	0.0136	0.01572327
7	2.4	2.914	0.0024	0.019083969	34	14.0	6.392	0.0140	0.01562500
8	3.0	3.074	0.0030	0.018867925	35	14.4	6.613	0.0144	0.01552795
9	3.4	3.186	0.0034	0.018726592	36	14.6	6.760	0.0146	0.015479876
10	4.4	3.487	0.0044	0.018382353	37	14.8	6.970	0.0148	0.015432099
11	5.0	3.678	0.0050	0.018181818	38	15.0	7.297	0.0150	0.015384615
12	5.4	3.797	0.0054	0.018050542	39	15.2	8.398	0.0152	0.015337423
13	5.8	3.917	0.0058	0.017921147	40	15.3	9.360	0.0153	0.015313936
14	6.4	4.097	0.0064	0.017730496	41	15.4	9.700	0.0154	0.015290520
15	6.8	4.212	0.0068	0.017605634	42	15.5	9.973	0.0155	0.015267176
16	7.2	4.323	0.0072	0.017482517	43	15.6	10.208	0.0156	0.015243902
17	7.8	4.482	0.0078	0.017301038	44	15.7	10.407	0.0157	0.015220700
18	8.0	4.536	0.0080	0.017241379	45	15.8	10.564	0.0158	0.015197568
19	8.4	4.655	0.0084	0.017123288	46	16.0	10.849	0.0160	0.015151515
20	8.8	4.761	0.0088	0.017006803	47	16.2	11.055	0.0162	0.015105740
21	9.2	4.875	0.0092	0.016891892	48	16.4	11.206	0.0164	0.015060241
22	9.6	4.991	0.0096	0.016778523	49	16.6	11.320	0.0166	0.015015015
23	10.0	5.109	0.0100	0.016666667	50	16.8	11.402	0.0168	0.014970060
24	10.4	5.228	0.0104	0.016556291	51	17.2	11.538	0.0172	0.014880952
25	10.8	5.351	0.0108	0.016447368	52	16.8	11.402	0.0168	0.014970060
26	11.2	5.470	0.0112	0.016339869	53	17.2	11.538	0.0172	0.014880952
27	11.4	5.525	0.0114	0.016286645					



We plotted the differential titration curve in dpH/dV-VT coordinates (Fig. 1). The equivalence point corresponds to the maximum of the curve; it is determined with high accuracy. The equivalence point and the maximum of the curve correspond to the ionisation constant with the highest value. The values of the consecutive dissociation constants of citric acid are quite similar. Therefore, the individual steps are not noticeable on the titration curve [9].

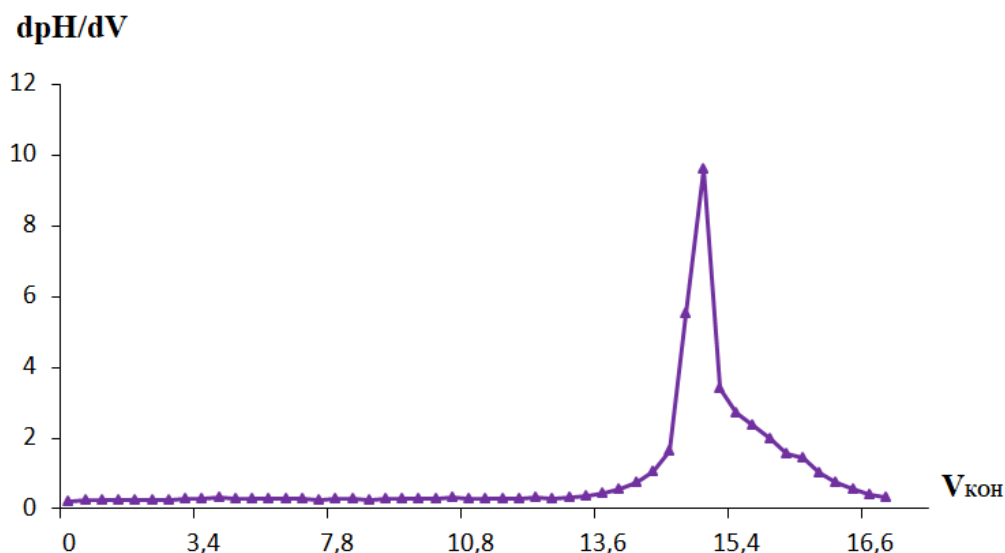
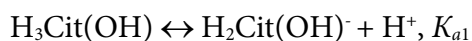


Fig. 1. Graphical differential titration curve of citric acid- $\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})$, $C_{\text{KOH}}=0.2$ mol/l at 298.15 K and $C_{\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})}=0.02$ mol/l.

We describe the electrolytic dissociation of $\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH})$ (citric acid) in aqueous solution:



Using computer programmes, we calculated the values of pK_{a1} (2.75 ± 0.06), pK_{a2} (4.45 ± 0.05), and pK_{a3} (5.82 ± 0.08).

We next determined the mole fractions of the citric acid forms using the following equations:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]^3 K_{a1}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}^+]^3 K_{a1,2}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}^+]^3 K_{a1,2,3}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

The results are presented in Table 2.

**Table 2.** Values of mole fractions (%) of molecular and ionic forms of citric acid at $C_{H_3Cit(OH)}=0.02$ mol/l.

pH	α_0	α_1	α_2	α_3	pH	α_0	α_1	α_2	α_3
1.0	9.83E-01	0.017472	6.2E-06	8.75673E-11	6.0	6.49E-06	0.0115473	0.409712	0.578733971
1.2	9.73E-01	0.0274109	1.54E-05	3.45082E-10	6.2	1.94E-06	0.0054607	0.307077	0.687460187
1.4	9.57E-01	0.0427568	3.81E-05	1.35209E-09	6.4	5.51E-07	0.0024609	0.219329	0.778209342
1.6	9.34E-01	0.0661079	9.34E-05	5.25114E-09	6.6	1.51E-07	0.0010677	0.150818	0.848113805
1.8	8.99E-01	0.1008598	0.000226	2.01242E-08	6.8	4.01E-08	0.0004504	0.100837	0.898712352
2.0	8.49E-01	0.1508987	0.000535	7.56285E-08	7.0	1.05E-08	0.0001863	0.066102	0.933711946
2.2	7.79E-01	0.2195988	0.001235	2.76459E-07	7.2	2.70E-09	7.603E-05	0.042755	0.957168807
2.4	6.89E-01	0.3079162	0.002744	9.73717E-07	7.4	6.89E-10	3.076E-05	0.027410	0.972558813
2.6	5.82E-01	0.4120872	0.005821	3.27332E-06	7.6	1.75E-10	1.237E-05	0.017472	0.982515755
2.8	4.66E-01	0.5225594	0.011699	1.04264E-05	7.8	4.42E-11	4.956E-06	0.011096	0.988899410
3.0	3.52E-01	0.6258321	0.022205	3.13659E-05	8.0	1.11E-11	1.981E-06	0.007030	0.992968341
3.2	2.51E-01	0.7086301	0.039849	8.92112E-05	8.2	2.81E-12	7.908E-07	0.004447	0.995552241
3.4	1.70E-01	0.7614329	0.067863	0.000240786	8.4	7.06E-13	3.153E-07	0.002810	0.997189224
3.6	1.10E-01	0.7792399	0.110071	0.000618972	8.6	1.78E-13	1.257E-07	0.001775	0.998224752
3.8	6.78E-02	0.7604606	0.170246	0.001517318	8.8	4.46E-14	5.006E-08	0.001121	0.998879189
4.0	3.97E-02	0.7061851	0.250564	0.003539309	9.0	1.2E-14	1.994E-08	0.000707	0.999292535
4.2	2.20E-02	0.6209591	0.349191	0.007817412	9.2	2.82E-15	7.94E-09	0.000446	0.999553508
4.4	1.15E-02	0.5140699	0.458165	0.016256316	9.4	7.08E-16	3.161E-09	0.000282	0.999718238
4.6	5.64E-03	0.3990271	0.563641	0.031695845	9.6	1.78E-16	1.259E-09	0.000178	0.999822202
4.8	2.59E-03	0.2900939	0.649439	0.057881340	9.8	4.47E-17	5.011E-10	0.000112	0.999887810
5.0	1.11E-03	0.1978261	0.701914	0.099147919	10.0	1.12E-17	1.995E-10	7.08E-05	0.999929210
5.2	4.50E-04	0.1268088	0.713098	0.159642846	10.2	2.82E-18	7.943E-11	4.47E-05	0.999955334
5.4	1.71E-04	0.07647	0.681539	0.241819334	10.4	7.08E-19	3.162E-11	2.82E-05	0.999971817
5.6	6.12E-05	0.0433462	0.612281	0.344311146	10.6	1.78E-19	1.259E-11	1.78E-05	0.999982218
5.8	2.06E-05	0.023073	0.51654	0.460366613					

The diagram of mole fraction distribution of different forms of citric acid dissociation at its concentration of 0.02 mol/l (Fig. 2) shows the formation of the anionic form $H_2Cit(OH)^-$ in the pH range of 1.0-6.0; its dissociation constant is 2.75 ± 0.06 . Its accumulation rate is 78%. Subsequently, $HCit(OH)^2$ is formed in the pH range of 3.0-7.6; its dissociation constant is 4.45 ± 0.05 . The percentage content of this form is 71.3%. The acid is in the form of $Cit(OH)^3-$ at pH 4.4-8.6. Its dissociation constant is 5.82 ± 0.08 . The maximum content of this form of acid is 100% (Table 3).

According to the figure, as the concentration of citric acid changes, the distribution curves shift towards higher pH values (Fig. 3). Furthermore, the maximum mole fractions of citric acid forms; their dominance areas were determined using the distribution diagrams (Table 3).

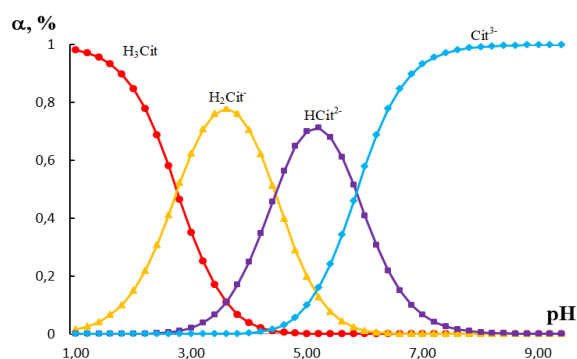


Fig. 2. Dependence of citric acid forms content on solution pH at $C_{H_3Cit(OH)}=0.02$ mol/l.

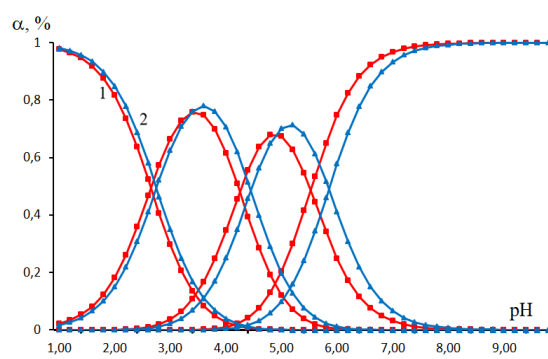


Fig. 3. Distribution diagram of citric acid form content on solution pH at $T=298.15$ K; $C_{KOH}=0.2$ and $I=0.1$ mol/l; curves refer, mol/l: 1 - $CH_3Cit(OH)=0.01$; 2 - $CH_3Cit(OH)=0.02$.

Table 3. Numerical values of the logarithms of the dissociation constants and the maximum degree of citric acid accumulation as a function of pH at $C_{H_3Cit(OH)}=0.02$ mol/l.

N ^o , item n/a	Dominance area on the pH scale	Ionic form	pH _{max}	Value of lg dissociation constant	Max. accumulation rate, α, %
1	1.0-4.4	H ₃ Cit(OH)	-	-	-
2	1.2-6.0	H ₂ Cit(OH) ⁻	3.6	2.75	77.9
3	3.0-7.6	HCit(OH) ²⁻	5.2	4.45	71.3
4	4.4-9.6	Cit(OH) ³⁻	8.6	5.82	100

References

1. Bukov N.N. Coordination chemistry of d- and f-elements with polydentate ligands. Synthesis, structure and properties: Dr. Chem. Sci. Auth. diss. Krasnodar, 2007, 31 p.
2. Kositsyna A.S., Krasnov P.O., Kukushkin A.A., Tovbis M.S. Theory of chemical and technological processes of organic synthesis. Determination of ionisation constants of organic compounds and rate constants of chemical reactions: textbook. Krasnoyarsk: M.F. Reshetnev Siberian State University, 2018, 80 p. (In Russian).
3. Schwoebel S.D., Höhlich D., Mehner T., Lampke T. Stabilization of the Computation of Stability Constants and Species Distributions from Titration Curves. *Computation*, 2021, 9(5), 55-80. DOI: 10.3390/computation9050055. URL: <https://www.mdpi.com/2079-3197/9/5/55> (accessed 10.09.2024).
4. Elbagermi M.A., Alajtal A.I., Edwards H.G.M., Azimi G.H., Verma K.D., Scowen I.J. Raman spectroscopic and potentiometric studies of acidity level and dissociation of citric acid in aqueous solution. *J. Appl. Chem. Sci. Int.*, 2015, 2(1), 1-11.
5. Volkov A.I. Big chemical reference book. Minsk: SovremennayaShkola, 2005, 607 p. (In Russian).
6. Przybyl R. Kompleksy v chemii / translated from Czech, ed. by Yu. M.: Publishing house of foreign literature. 1960, 383-386.
7. Radion E.V., Bolvako A.K. Computer calculation of acid-base titration curves: a methodical manual. Minsk: BSTU, 2012, 41 p. (In Russian).
8. Dolzhenkov V. A., Kolesnikov Yu. V. Microsoft Excel 2002. SPb.: BHV-Peterburg, 2002, 1053 p. (In Russian).
9. Sheludko O.N., Strizhov N.K., Guzik T.V., Sukhacheva A.I. Mathematical model of citric acid equilibrium in solutions and its experimental verification. *Izvestiya Vuzov. Food technology*, 2015, 1, 22-25 (in Russian).

Received 22.10.2024

Approved after reviewing 14.01.2025

Accepted 07.02.2025



PRODUCTION OF HIGH-PURITY TETRAKIS(TRIFLUOROPHOSPHINE)NICKEL

D.M. Zimina¹, O.Yu. Troshin^{1,2}, A.Yu. Sozin^{1,2}, P.A. Otopkova², A.M. Potapov²

Darya Mikhailovna Zimina, Postgraduate Student; Oleg Yuryevich Troshin, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Andrey Yuryevich Sozin, Doctor of Chemical Sciences; Polina Andreyevna Otopkova, Candidate of Chemical Sciences; Alexander Mikhailovich Potapov, Candidate of Chemical Sciences.

¹National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603022, Russia, Nizhny Novgorod, 23, Gagarin prospekt; daria.m.zimina@yandex.ru

²G.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences (ICHPS RAS), 603950, Russia, Nizhny Novgorod, 49, Tropinina str.

Keywords:
tetrakis(trifluorophosphine)
of nickel, impurity,
distillation, deep purification,
partition coefficient.

Abstract. The paper presents the results of obtaining samples of high-purity tetrakis(trifluorophosphine) nickel. Chromatography-mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry indicate impurity, elemental, and molecular composition of the initial and purified samples. If a distillation rate of 80 $\mu\text{l}/\text{min}$ and an extraction fraction of 50%, the content of iron, copper, and cobalt limiting impurities is below 0.01 ppm; PF_3 , CH_2Cl_2 and hydrocarbons are at the level of $n \cdot 10^{-3} \div n \cdot 10^{-5} \text{ mol}\%$.

For citation:

Zimina D.M., Troshin O.Yu., Sozin A.Yu., Otopkova P.A., Potapov A.M. Production of high-purity tetrakis(trifluorophosphine)nickel // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 112-118. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Nickel consists of five stable isotopes ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni ; there are also known radioactive isotopes of ^{59}Ni ($\tau_{1/2}$ 10^5 years), ^{63}Ni (10^2 years) and ^{56}Ni (6,08 days) [1, 2]. Nickel isotopes are used as starting material in the synthesis of various nuclides: ^{61}Ni и ^{64}Ni for the synthesis of ^{61}Cu and ^{64}Cu [2-4]; ^{60}Ni for the synthesis of ^{57}Co [5]; ^{62}Ni for the synthesis of radioactive isotope ^{63}Ni for compact power supplies of microwatt power with a long lifetime [5, 6]. Individual nickel isotopes may also be of fundamental interest for studying isotopic effects in structural materials [2, 7].

Tetrakis(trifluorophosphine) nickel $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ is used as a working substance for the production of nickel isotopes by ultracentrifugation due to high vapour pressure, relative chemical and thermal stability, and monoisotopicity of fluorine and phosphorus [6, 8-10].

For these applications $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ of high purity is required. However, there is no information on the impurity composition of $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, methods of its purification and obtaining of high-purity substance in the scientific literature. Indeed, there is one published paper on the



qualitative impurity composition of the vapour phase of the $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ sample obtained by the reaction of nickel with phosphorus (III) fluoride [11]. Hydrocarbons, phosphorus halides, and mixed alkyl-fluorophosphine derivatives of nickel are the main molecular impurities in $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. However, the quantitative content of these impurities is not presented in [11], nor is the impurity elemental composition of the substance investigated. Hence, the study of the impurity composition, obtaining and characterisation of high-purity $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ samples is an urgent task.

Impurities in $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ can be divided into four groups. Each group requires individual approaches for investigation and isolation.

The first group includes impurities of chemical elements – similar metals and non-metals with high affinity to nickel. In [11] by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of a nickel sample the following chemical elements (mg/kg) make the largest impurity contribution: Fe (236 ± 8), P (до 58 ± 6), Cu (16.0 ± 2.0), As (29.0 ± 2.0), Ag (11.1 ± 0.3), Sb (11.0 ± 1.0), Bi (10.9 ± 0.3), Co (7.0 ± 2.0) [12]. The limiting impurities in nickel isotopes are copper, iron, and cobalt [13]. Their isotopes enter into parallel radioconversions and contaminate the obtained target nuclides.

The reaction of $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ production is performed in excess of phosphorus trifluoride. It is the main polluting precursor and refers to the second group of impurities. Phosphorus trifluoride has a saturated vapour pressure of more than $1 \cdot 10^4$ mmHg. It negatively affects the ultracentrifugation process [7]; the PF_3 impurity is limiting for $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Distillation and gas separation methods on a cascade of centrifuges are used for purification of $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ of phosphorus trifluoride [7].

The third group of impurities includes limiting and aromatic hydrocarbons; their derivatives and halogen hydrocarbons. Their presence is determined by the content of these impurities in the initial substances. Their content varies at $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4}$ wt.%. These impurities can react with nickel, displacing PF_3 and forming complexes such as $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OR})$ and $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{R})$ (R is a hydrocarbon radical) [11]. Reducing the amount of these impurities will decrease the probability of obtaining mixed fluorophosphine-hydrocarbon complexes. Their presence negatively affects the ultracentrifugation process.

The fourth group consists of impurities of common (constant) gases (O_2 , N_2 , Ar, etc.). Their presence increases the total pressure of the mixture and reduces the efficiency of isotopic separation.

Therefore, the physicochemical properties of the base and the considered impurities assume the distillation method is promising for the purification of $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. The purpose of this study is to determine the equilibrium liquid-vapour partition coefficients for $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ - impurity systems and to obtain samples of high-purity $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ by distillation method.

Main body

We used $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ obtained by the reaction of nickel and phosphorus trifluoride according to the procedure proposed in [14] for distillation purification experiments. To obtain a high purity sample, we loaded the $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ under study into a 150 cm^3 molybdenum glass ampoule and distilled at 298 K with an evaporation rate of $8.0 \pm 0.2 \text{ } \mu\text{L}/\text{min}$ with the target middle fraction taken. We examined the obtained samples by chromatography-mass spectrometry



using an Agilent 6890/MSD 5973N. We performed sample introduction using a vacuum-operated pipetting system. We dosed the sample into the chromatography column using a Valco EH2C6WEZPH-CER5 automatic two-position dosing tap.

We determined the content of molecular impurities in the initial sample and the sample obtained after distillation purification by chromatography-mass spectrometry. The results are presented in Table 1. The table shows varying of the impurity concentration in the range of $n \cdot 10^{-3}$ to $n \cdot 10^{-1}$ mol%, with a significant decrease in impurity concentration.

Table 1. Molecular impurity content in the initial and purified samples of $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ and obtained liquid-vapour partition coefficients for the systems $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ - impurity

Impurity	Content in the initial sample $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, mol. %	Content in the obtained sample $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, mol. %	α
PF_3	0.632	$3.2 \cdot 10^{-3}$	26.3
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.149	$6.5 \cdot 10^{-4}$	3.6
CH_2Cl_2	0.601	$1.1 \cdot 10^{-4}$	3.1
$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.015	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.2
3-ethylhexane	0.003	$3.1 \cdot 10^{-5}$	2.0
3-methylhexane	0.002	$5.0 \cdot 10^{-5}$	2.0
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$	0.147	$1.1 \cdot 10^{-3}$	3.7
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	0.007	$9.7 \cdot 10^{-5}$	1.8
2,2-dimethylhexane	0.009	$7.7 \cdot 10^{-4}$	2.0

The total mole fraction of the above impurities in the obtained sample does not exceed $5 \cdot 10^{-3}\%$; the mass fraction $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ is more than 99.998%.

We determined the impurity content of chemical elements by inductively coupled plasma mass spectrometry using an ELEMENT 2 single-collector high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer [15]. The results are presented in Table 2. The impurity concentration varied in the range of $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^1$ ppmw.

Table 2. Impurity content of chemical elements in the initial and purified samples $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$

Impurity	Initial content, ppmw	Content in the obtained sample, ppmw	Impurity	Initial content, ppmw	Content in the obtained sample, ppmw
Al	0.6	0.1	Mo	0.01	<0.004
As	0.03	0.001	Na	2	<1
B	0.5	<0.05	Nb	0.005	<0.001
Ba	0.03	<0.02	Pb	0.002	<0.001
Bi	0.002	<0.00003	Sb	0.001	<0.001
Cd	0.004	<0.001	Si	20	0.3
Cd	0.05	0.002	Sr	0.05	0.003
Co	0.01	0.005	Ta	0.006	0.002
Cr	0.005	<0.001	Te	0.04	0.002
Cu	0.06	<0.01	Ti	0.1	0.005
Fe	0.1	<0.01	Tl	0.0005	<0.0003
Ga	0.05	0.002	U	0.00002	<0.00003
In	0.003	<0.001	V	0.1	<0.005
Lu	0.003	<0.002	W	0.003	<0.002
Mg	0.2	<0.03	Zn	0.05	0.01
Mn	0.002	<0.001	–	–	–



According to the data from Table 2, there is a significant reduction in the content of all impurities of chemical elements, including the limiting impurities of iron and copper.

We performed experiments to determine the values of the effective liquid-vapour partition coefficient in the system $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ - impurities by the method of Rayleigh distillation on the unit; the scheme is given in [16]. The main units of the apparatus are a glass ampoule with a model mixture and a magnetic stirrer placed in a thermostat and a receiving cylinder cooled with liquid nitrogen. We regulated the evaporation rate of the model mixture by fine adjustment valve and monitored by the exemplary vacuum gauge BO 11201. We conducted experiments at a temperature of 298 K, the duration of experiments was 5-300 min. We determined the composition of the mixtures by chromatography-mass spectrometry.

We calculated the values of effective liquid-vapour partition coefficients α for $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ - impurity systems using the Rayleigh formula [16, 17]:

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha-1},$$

where V_0 , x_0 , V , x is the liquid volume and impurity concentration in the distillation flask before distillation and after distillation, respectively.

Fig. 1 shows the dependence of the effective partition coefficient on the inverse evaporation rate for a number of impurities in $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. The value of equilibrium α was found by extrapolating the dependence of the effective partition coefficient of the inverse of the evaporation rate to the zero evaporation rate.

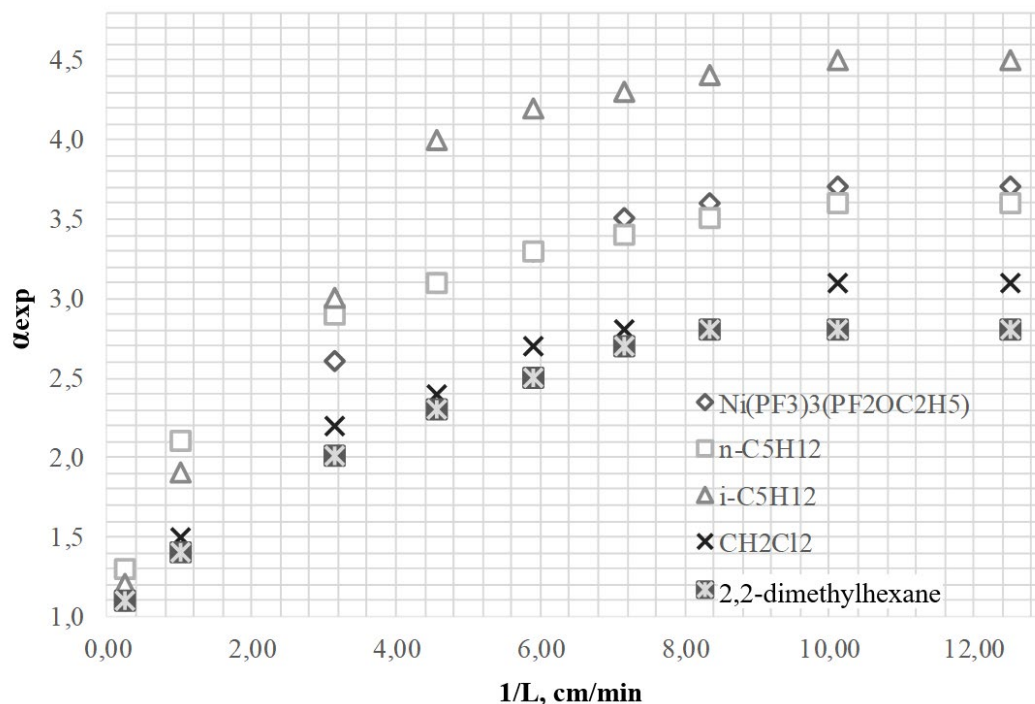


Fig. 1. Dependence of the effective vapour-liquid partition coefficient in the $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ - impurities system on the inverse evaporation rate $1/L$

To obtain samples of high-purity $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, we applied multiple distillation of the initial mixture with selection of portions of distillate and cube residue [16, p. 58]. During distillation, we investigated the distribution of impurities of pentane and $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_3\text{OR})$ as a function of



the fraction sampled. We poured 100 mL of initial $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ into a glass ampoule and distilled it at 298 K into a liquid nitrogen-cooled receiving ampoule. We removed the receiving ampoule after taking about 10 cm³ of liquid and replaced it with the next ampoule. Ten samples of $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ as a two-phase system and a solid non-volatile powdery residue were obtained. We determined the composition of liquid and vapour phases of the samples by chromatography-mass spectrometry.

According to the results of the study, we constructed impurity distribution curves depending on the fraction of the sampled substance as it shown in Fig. 2.

The figure shows that the optimal scheme of the process is the selection of 20 - 30% of fractions enriched with more volatile impurities, separation of 30 - 40% of the target middle fractions, and further rejection of cube fractions.

We dissolved the solid residue in dilute 'CP' grade nitric acid and dried the obtained solution on tantalum substrate at 300 °C. Then we determined the elemental composition by laser mass spectrometry (LMS) on an EMAL-2 mass spectrometer according to the procedure given in [18]. Table 3 presents the elemental composition of the solid residue.

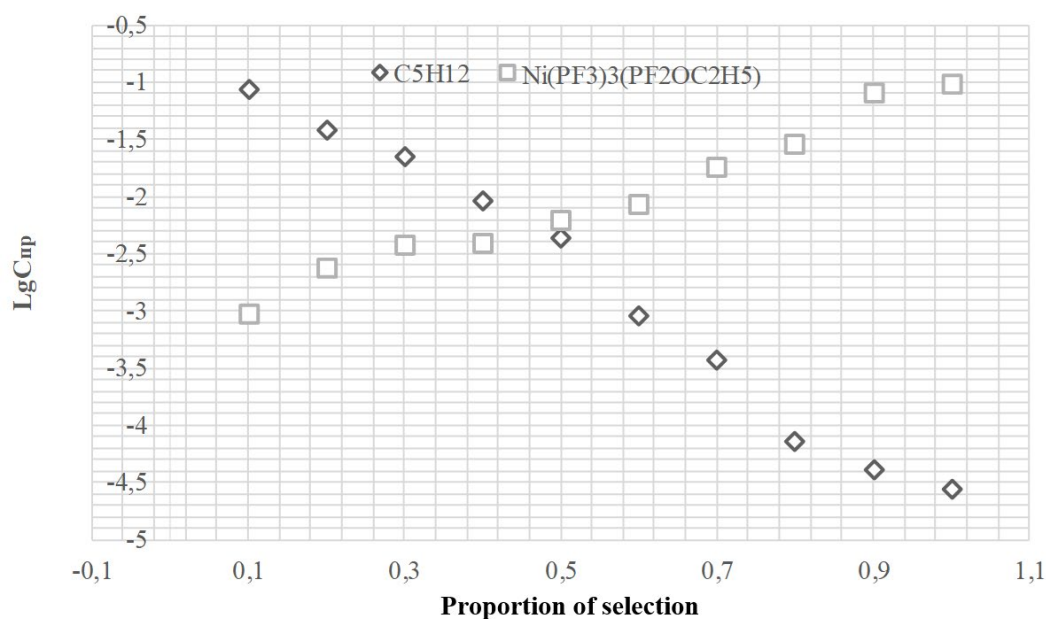


Fig. 2. Dependence of the logarithm of the impurity concentration on the fraction of the sampled substance for the $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ - impurity system

Table 3. Results of non-volatile residue analysis

Element	C, atomic%	Element	C, atomic%
B	0.05	Cl	0.08
C	3.6	K	0.1
O	> 30	Ca	0.007
Na	0.05	Ti	0.01
Mg	0.0007	Mn	0.008
Al	0.02	Cr	0.08
Si	12	Fe	0.4
S	0.04	Co	0.0005
Cu	0.002	–	–



According to Table 3, the main chemical elements in the composition of the non-volatile residue are oxygen, silicon, and carbon. The presence of these chemical elements suggests SiO₂ as the main constituent compound of the residue sourced from the glass apparatus.

Conclusions and recommendations

We have determined liquid-vapour partition coefficients for impurities using the Rayleigh distillation method PF₃, *n*-C₅H₁₂, CH₂Cl₂, *i*-C₅H₁₂, 3-ethylhexane, 3-methylhexane, Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅), *n*-C₇H₁₆, 2,2-dimethylhexane. Using the distillation method, we obtained a sample of high-purity Ni(PF₃)₄ with the content of molecular impurities of phosphorus fluoride, dichloromethane, alkanes, Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅) at the level of $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ mol% and impurities of chemical elements at the level of $n \cdot 10^1$ – $n \cdot 10^{-5}$ ppmw.

References

1. **Makhatadze G.V., Schiller M., Bizzarro M.** High precision nickel isotope measurements of early Solar System materials and the origin of nucleosynthetic disk variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2023, 343, 17-32. DOI: 10.1016/j.gca.2022.12.020.
2. **Baranov V.Yu.** Isotopes: properties, production, application. M.: FIZMATLIT. 2005, 600 p. (In Russian).
3. **Klein C.B., Costa M.** Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition). *Volume II: Specific Metals*, 2022, 615–637.
4. **Khorasanov G.L., Ivanov A.P., Blokhin A.I., Demin N.A.** High- nickel steels depleted with nickel-58 isotope for fast reactor fuel element cladding. *Vopr. atom. nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy [Issues of Atomic Science and Technology. Series: Material Science and New Materials]*, 2006, 2(67), 229-232 (in Russian).
5. **Uhm Y.R., Choi B.G., Kim J.B., Jeong D.H., Son K.J.** Study of a betavoltaic battery using electroplated nickel-63 on nickel foil as a power source. *Nucl. Eng. Technol.*, 2016, 48(3), 773-777. DOI: 10.1016/j.net.2016.01.010.
6. **Kharitonov I.D., Mazgunova V.A., Babain V.A., Kostylev A.I., Merkushev A.O., Shemukhin A.A., Balakshin Y.V., Kozhemyako A.V., Kalmykov S.N., Magomedbekov E.P.** CVD-technology of production of Ni-based atomic sources. *Radiokhimiya [Radiochemistry]*, 2018, 60(2), 143-147 (in Russian).
7. **Baldokhin Y.V., Perfiliev Y.D., Kulikov L.A., Burnazyan M.A.** Oxidation of iron with different isotope content. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Khimiya [Bulletin of Moscow University. Ser. 2. Chemistry]*, 2015, 56(2), 91-97 (in Russian).
8. **Asadulin R.S., Galkin D.E., Maslov A.E., Palienko A.A., Sovach V.P., Tikhvatullin V.K., Ushakov A.A.** Patent RU No. 2748573 C1, 2021.
9. **Orlov, A.A.; Ushakov, A.A.; Sovach, V.P.** Separation of nickel isotopes in the process of filling a cascade of gas centrifuges with different number of stages. *TOKhT*, 2019, 53(2), 146-151. DOI: 10.1134/S0040357119020131 (in Russian).
10. **Merkulov I.A., Tikhomirov D.V., Obedin A.A., Zhabin A.Y., Paretskova S.A., Tomarev A.N., Kudrina Yu.V., Grigorieva V.A.** Patent RU No. 2650955 C1, 2018.
11. **Sozin, A.Yu., Chernova, O.Yu., Sorochkina, T.G., Troshin, O.Yu., Bulanov, A.D.** Identification of impurities in tetrakis(trifluorophosphine) nickel using chromatography-mass spectrometry. *AiK*, 2018, 22(3), 253-258. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.010 (in Russian).
12. **Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Kvachenok I.K.** Determination of impurities in nickel by ICP-MS. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2020, 2(86), 101-108. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42392009> (accessed 29.01.2025) (in Russian).
13. **Toporov Y.G., Tarasov V.A., Romanov E.G., Kazakov L.L., Andreev O.I., Andreychuk N.N., Kornilov A.S., Rotmanov K.V.** Obtaining of nickel-63 for current sources. *Sbornik trudov AO GNTs NIIAR*, 2018, 2, 34-40 (in Russian).



14. **Prusakov V.N., Petrov Y.V., Simonov N.F., Khrustalev B.V.** Patent SU 1061391, 1987.
15. **Otopkova P.A., Potapov A.M., Suchkov A.I., Bulanov A.D., Lashkov A.Yu.** Application of internal standard in isotopic analysis of highly enriched silicon-28 by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *AiK*, 2021, 25(2), 98-109. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.009 (in Russian).
16. **Troshin O.Yu., Bulanov A.D., Chernova O.Yu.** Liquid–Vapor Equilibria in the $\text{SiCl}_4\text{--A}$ ($\text{A} = \text{SiCl}_4\text{--nFn}$ ($n = 1\text{--}4$) Impurity) Systems. *Inorg. Mater.*, 2018, 54, 840-843. DOI: 10.1134/S0020168518080162.
17. **Devyatykh G.G., Yelliev Yu.E.** Deep purification of substances. Textbook for universities. Moscow: 'Higher School'. 1974, 160 p. (In Russian).
18. **Kovalev I.D., Potapov A.M., Bulanov A.D.** Measurement of isotopic composition of isotope-enriched silicon and its volatile compounds by laser mass spectrometry. *Mass-spektrometriya [Mass Spectrometry]*, 2004, 1(1), 37-44 (in Russian).

Received 19.12.2024

Approved after reviewing 27.01.2025

Accepted 05.02.2025



IMPACT OF THERMO-OXIDATION OF ELECTRODE FURNACE ON CHANGES IN ITS COMPOSITION AND PROPERTIES

R. Yu. Kovalev

Rodion Yuryevich Kovalev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Scientific Researcher
The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
650991, Kemerovo, Russia, Sovetsky prospect, 18, Kovaleviuhm@yandex.ru

Keywords: coal pitch, thermal oxidation, softening point, pitch yield, fractional composition, binder pitch.

Abstract. The author conducted a series of experiments on obtaining pitch with increased softening point $T_p = 110-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ by low-temperature thermo-oxidation (up to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) of electrode coal ash of category B ($T_p = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$). The research determines the thermal oxidation conditions for obtaining these types of pitches. The paper also defines the dependences of softening temperature and yields of thermo-oxidation products on process duration and air flow rate.

For citation:

Kovalev R. Yu. Impact of thermo-oxidation of electrode furnace on changes in its composition and properties // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 119-127. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Coal tar pitch (CP) is a residue of coal tar separation into fractions: light fraction ($T < 170\text{ }^{\circ}\text{C}$); phenolic fraction ($T = 170-210\text{ }^{\circ}\text{C}$); naphthalene fraction ($T = 210-230\text{ }^{\circ}\text{C}$); absorption fraction ($T = 230-270\text{ }^{\circ}\text{C}$); anthracene fraction ($270-360\text{ }^{\circ}\text{C}$); coal tar pitch ($T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$). The study of the structure and properties of coal pitch and the methods of its production has great prospects for obtaining new technologies in the production of electrode pitch [1].

Coal pitch is mainly used as a binder for electrode products and anode mass. Electrode pitch of categories B1, C are mainly used as a binder for anode mass [2]. Pitches with an increased softening point $T_p > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and high-temperature pitches have great prospects as a binder. Internationally, pitch with $T_p = 110-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ is used as a binder for anode mass [3, 4]. This type of binder performed well in obtaining electrodes and anode mass according to the results presented in [4].

According to [5-7], pitch with increased softening temperature reduces the destructibility of the anode mass, namely, for pitch with softening temperature $T_p = 100-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, the anode mass has a maximum of compressive strength and a minimum of specific electrical resistance. It was experimentally shown in [5-7], that the viscosity value was higher for pitches with $T_p = 110-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ compared to electrode pitches. Indeed, for these types of pitch at $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ there is an increase in viscosity from 200 to $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$, an increase of the surface tension from 46 to $48\cdot 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{m}$, and an increase of coke yield from 87 to 90.6% [5-7]. For pitches with



$T_p = 105\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, the content of α_2 and β -fractions, determining the binding properties of the pitch, had the maximum values [5-7]. Also according to [5-7], the decrease in strength for these pitches is related to the increase in the α_1 -fraction. According to [8], the charge for anode mass, presented as a pecocoke composition based on a binder made of high-temperature pitch, had high plasticity and viscosity in comparison with pecocoke compositions based on electrode pitch.

There are many works devoted to obtaining these pitches. In [9, 10], the binder pitch was obtained by thermal oxidation of anthracene fraction with additives of 2B (8.3%) and D (4.8%) coals. Pitches had a softening point of $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ for the pitch obtained using anthracene fraction with additives of coal type 2B, and $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for the pitch with additives of coal type D [9, 10].

In [11], a pitch-binder with $T_p = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained by thermal oxidation of coal tar by adding rubber crumb -5% by mass. In [12], a binder pectic with $T_p = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 43.7$, $\alpha_1 = 7.8$, was obtained by extraction of fatty gas coal in anthracene oil in a 1/2 ratio. In [13], binder pitch was obtained by thermal dissolution of gas and fatty coals in anthracene oil followed by thermal oxidation. Furthermore, a pitch with $T_p = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained using gas grade coal and a pitch with $T_p = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ using fatty grade coal, respectively [13].

The prospects of obtaining binder pitches using semi-coke tar should also be noted. In [14], a pitch with $T_p = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 34.8\%$ and $\alpha_1 = 0.2\%$ was obtained by distillation of semicoke resin to $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ and holding at this temperature for one hour. The only disadvantage of this pitch was the high volatile yield of 64% [14]. In [15], a binder pitch with $T_p = 104\text{ }^{\circ}\text{C}$ with benz[a]pyrene content 20 times lower than that of coal electrode pitch was obtained by thermooxidation of semicoking resin for 30 min at an air flow rate of 20 l/kg.

The pitches obtained by mixing products of coke-chemical industry with petroleum products are of particular interest and prospective application as a binder. In [16-19] it was shown, that petroleum and petroleum-coal pitches, have low benz[a]pyrene content compared to coal pitch. In [19], binder oil-coal pitches were obtained. Pitches with $T_p = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$ were obtained by mixing coal and oil in the ratio 70/30, and pitches with $T_p = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$ – in the ratio of components 55/45. In [20], a pitch with $T_p = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained by mixing coal tar and heavy pyrolysis tar 85:15% with distillation to $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ followed by thermooxidation at $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h and air flow rate 26.4 l/kg.

In [7, 21], binder pitches were prepared by thermooxidation of medium-temperature pitches. In [22], a pitch with $T_p = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained by thermal preparation (process temperature $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, duration 3 h) of pitch with softening point $65.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ with low-temperature thermooxidation of this pitch for 3 hours. As a result, a pitch with a softening point of $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained. The results indicate the advantage of the medium-temperature thermal oxidation method over other methods in obtaining binder pitches.

Particular attention should be given to obtaining these pitches by thermal oxidation of low temperature or soft pitches. In [23], a pitch with $T_p = 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained with $T_p = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\alpha = 37.1\%$ by thermal oxidation of a low-temperature pitch with $T_p = 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. These results show the prospect of obtaining binder pitches by thermal oxidation of low-temperature and medium-temperature pitches.

In this study a number of experiments on low-temperature thermo-oxidation of electrode pitch of category B to obtain pitch with $T_p = 110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ will be performed. This type of thermal



oxidation reduces the content of benz[a]pyrene in the final product according to the results in [24, 25]. These statements determine the relevance of the study.

For the first time the research determined the optimal conditions for obtaining pitch with increased $T_p = 110-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, by thermo-oxidation of electrode pitch of category B. Moreover, for the first time the authors established the dependences of T_p and yields of obtained pitches on duration and air flow rate at thermo-oxidation of electrode pitch of category B. The above statements define the novelty of this research paper.

The purposes of this study are to obtain dependences of pitch yields and their softening point on the duration of low-temperature thermo-oxidation of electrode pitch of category B. We have to determine the conditions under which low-temperature thermo-oxidation of electrode pitch of category B can produce pitch with $T_p = 110-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. We plan to determine the technical analysis data for the obtained pitches with increased softening point.

Description of materials, experimental setup and research methods

In this study, the pitches will be heat-treated under air in the unit shown on Fig. 1. Previously, this unit was used to produce high-temperature pitch in [26, 27].

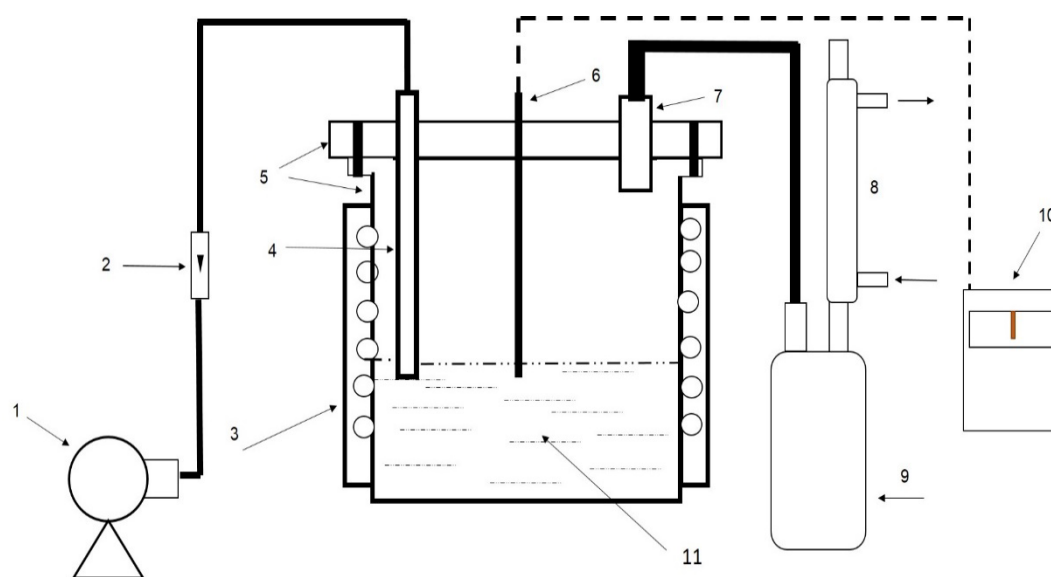


Fig. 1 Scheme of the installation for thermal oxidation of pitch [27]. 1 - compressor; 2 - rotameter; 3 - electric furnace; 4 - cylindrical tube for oxidation; 5 - cylindrical reactor with a cover attached to it by screws; 6 - thermocouple; 7 - outlet pipe for exhaust gases and distillates; distillates receiver; 8 - refrigerator; 9 - distillates collector; 10 - thermoregulator; 11 - pitch.

We put the pitch in a cylindrical reactor with a volume of 4 litres, height of 15 cm, and diameter of 10 cm (5). Air was supplied by a compressor (1) and passed through a cylindrical tube (4) 9 mm in diameter to oxidise and mix the molten pitch with distillate extraction. Under air action from the tube (4) the thermo-oxidation of the pitch took place and exhaust gases-distillates were removed from the reactor.

We used electrode coal pitch, category B (AO 'Altai-Koks', Russia) with softening temperature $T_p = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$. The authors conducted a series of experiments with different durations of the thermo-oxidation process up to the maximum process temperature of $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and air flow



rates Q (air flow rate was calculated by the following formula: $q = \frac{Q}{t \times m}$, where t is the duration of thermal oxidation, m is the mass of pitch suspension).

We determined the parameters of thermal oxidation products of B category electrode pitch based on the results of fractional composition of the obtained pitches. We defined the softening temperature T_p of the obtained pitches by the method 'Ring and rod' (GOST 9950-83), and the content of α -fraction insoluble substances in toluene by GOST 7847. The content of α_1 -fraction insoluble in toluene and quinoline was ascertained according to GOST 10200 by centrifugation. The α_2 -fraction content was determined using the following formula $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. We performed technical analysis according to known methods and establish the yield of volatile substances X according to GOST 9951-73, ash content of pitch was determined according to GOST 7846-73.

Production of pitches with increased softening point

Fig. 1 shows the experiments on obtaining pitches with increased softening temperature $T_p = 110$ - 120 °C. A suspension of pitches $m = 250$ g was used for the pitch. The initial temperature of the experiment was 25 - 27 °C; air from the compressor was supplied to reach the heating temperature of 260 °C. The oxidation tube was in direct contact with the sample. The molten pitch was mixed with air during the experiments, ensuring homogeneity of the initial product. The air flow rates Q are set equal to 40 ; 70 ; 100 l/hour. We obtained dependences of the pitch yields W on the duration of the thermal oxidation process (Fig. 2).

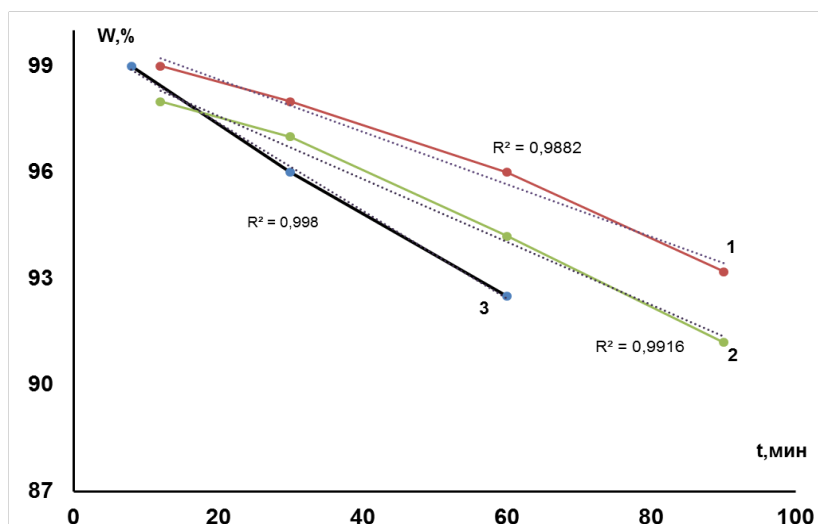


Fig. 2. Dependence of pitch yields W after low-temperature thermo-oxidation on process duration for different air flow rates: 1 - $Q = 40$ l/h; 2 - $Q = 70$ l/h; 3 - $Q = 100$ l/h.

Fig. 2 shows that with increasing duration of thermo-oxidation there is a decrease in the pitch yield. Also the pitch yield decreased with increasing air flow rate. The minimum value of $W = 92.5\%$ corresponded to $Q = 100$ l/h and duration of 60 min. At process durations $t > 40$ min, the dependencies for $Q = 70$ and 100 l/h (curves 2 and 3) were monotonically decreasing and the dependence on duration was linear. The W dependence for curve 1 had a sharp decline at $t = 60$ min, associated with a decrease in W value from 96 to 93% when the duration was increased to 90 min.



For a detailed study, we consider the dependence of the pitch yield on the air flow rate. Fig. 3 shows the dependence of pitch yield after low-temperature thermooxidation on air flow rate q .

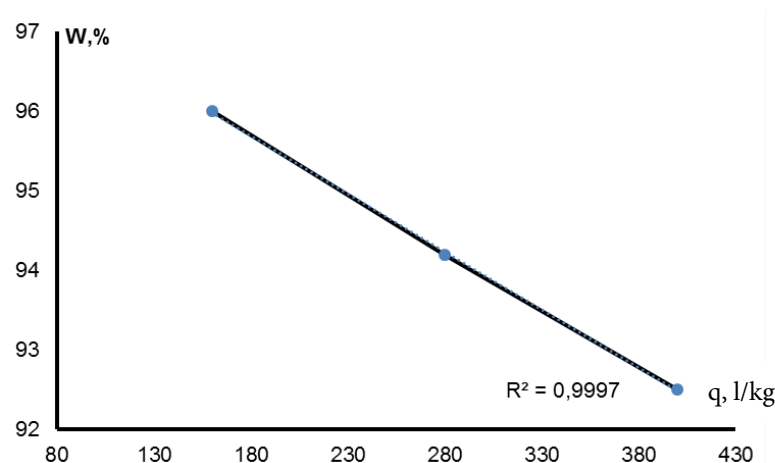


Fig. 3. Dependence of pitch yields W after low-temperature thermooxidation (duration 1 h) on air flow rate q .

Fig. 3 shows that the yield of W pitch at thermo-oxidation of electrode pitch of category B during 1 hour linearly decreased from 96 to 92.5% at increasing air flow rate from 160 to 400 l/kg.

Fig. 4 shows the dependence of T_p on the duration of thermal oxidation.

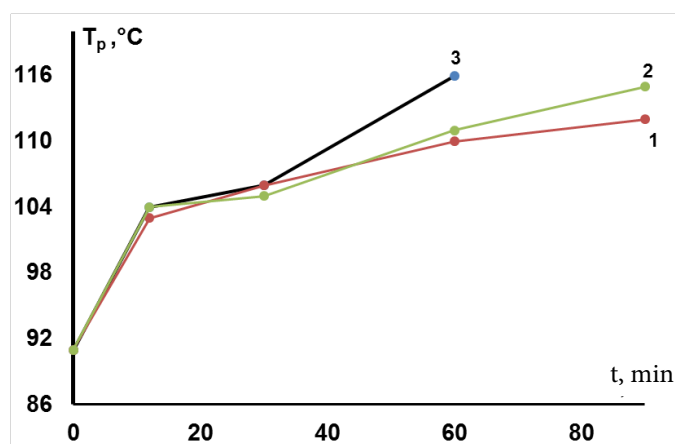


Fig. 4. Dependence of softening temperature of low-temperature thermo-oxidation products on process duration: 1 - $Q = 40$ l/h; 2 - $Q = 70$ l/h; 3 - $Q = 100$ l/h.

Fig. 4 shows a sharp increase of T_p from 91 to 103 °C for $Q = 40$ l/h and up to 104 °C for $Q = 70$ and 100 l/h. The increase of T_p from 104 to 106 °C for durations ranging from 12 to 30 min was weakly dependent on the airflow rate. For $Q = 100$ l/h and increasing the process duration to 60 min, a sharp increase of T_p to 116 °C was observed, while at $Q = 40$ and 70 l/h the softening temperatures were 110 and 111 °C, respectively. When the duration was increased from 60 to 90 min, there was an increase in T_p to 115 °C at $Q = 70$ l/h. T_p was 112 °C for this duration at $Q = 40$ l/h.

Also the detailed consideration of the changes in the value of T_p from the air flow rate requires attention to the dependence on the value of the air flow rate. Fig. 5 shows the dependence of T_p after low-temperature thermal oxidation of electrode furnace B on the air flow rate q .

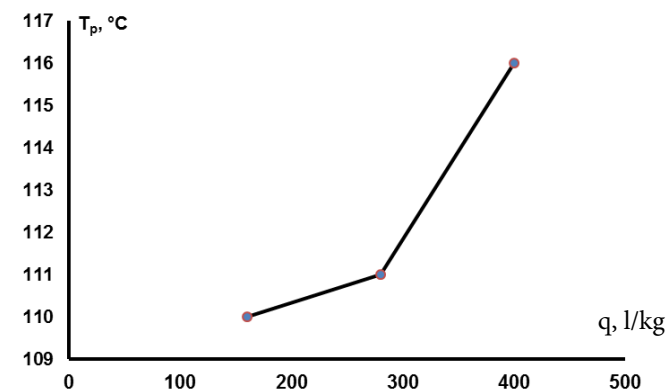


Fig. 5. Dependence of T_p for pitches after low-temperature thermooxidation (duration 1 h) on air flow rate q .

Fig. 5 shows that the value of T_p increased from 110 °C to 116 °C when the air flow rate increased from 160 to 400 l/kg during thermo-oxidation of electrode pitch of category B for 1 hour.

We obtained the pitch of our particular interest by thermooxidation for 90 min at an air flow rate of 40 l/h (pitch B_{T1}) and 70 l/h (pitch B_{T2}). And pitches B_{T3} , B_{T4} and B_{T5} obtained by thermal oxidation with 60 min duration, with air flow rates of 40, 70, and 100 l/h.

Table 1. Data of pitches obtained by low-temperature TO of medium-temperature pitches

Nº	Name	t, min	Q, l/h	W, %	T_p , °C	α_1 , %	X, %
1	Electrode pitch B				91	7.5	53.0
2	B_{T1}	90	40	93.0	112	7.6	49.6
3	B_{T2}	90	70	91.2	115	7.5	45.1
4	B_{T3}	60	40	96.0	110	7.5	49.8
5	B_{T4}	60	70	94.2	111	7.6	45.3
6	B_{T5}	60	100	92.5	116	7.5	45.5

Table 1 shows that the α_1 -fraction content for all pitches remained almost unchanged compared to the original electrode pitch regardless of the air flow rate and process duration. The content of α -fraction was determined for B_{T1} pitch. Compared to the initial pitch, the increase of α fraction (increase of α_2 fraction from 26.8 to 34) was low from 34.3 to 41.5%. The growth of α_2 -fraction in turn increases the total value of $\beta + \alpha_2$ -fraction. It determines the binding properties of pitch.

The volatile yield X decreased from 53.0% to ~ 49% for B_{T1} and B_{T3} when thermo-oxidised with $Q = 40$ l/h. Also, the value of X decreased from 53 to ~ 45% for B_{T2} , B_{T4} and B_{T5} during thermo-oxidation with $Q = 70$ and 100 l/h. The value of ash content did not change during thermo-oxidation and remained identical to the value for the initial pitch ~ 0.15%.

We obtained B_{T2} and B_{T5} pitches at a minimum duration of 60 min but with high air flow rates of 70 and 100 l/h. Increasing Q to 70 and 100 l/h makes it possible to obtain pitches with $T_p = 115$ °C and $T_p = 116$ °C while reducing t to 60 min.

Discussion and conclusion

We consider the dependence of the change of T_p on the duration of low-temperature thermo-oxidation (Fig. 4). A sharp increase of T_p up to 104 °C occurs at duration $t = 12$ min. Also the increase of T_p to the values of 101 °C and 103 °C was observed at thermo-oxidation to $T = 275$ °C (in the first case for the time $t = 5$ min and $Q = 40$ l/h, in the second case for $t = 3$ min



and $Q = 100$ l/h, respectively). The content of the α fraction increased from 34 to 37% for the first case for pitch, while the α_2 content increased from 26.5% to 29.5%.

Pitches with $T_p = 110$ °C and 111 °C were obtained by low-temperature thermo-oxidation of 60 min duration, at $Q = 40$ and 70 l/h. Increasing Q from 40 to 70 l/h for this period of thermooxidation causes an increase in the intensity of stirring of molten pitch and separation of distillates (as can be evidenced by the decrease in the yield of pitch W from 96 to 94% (Fig. 2) and a decrease in the yield of volatile substances X (see Table 1)). However, it does not change the intensity of chemical reactions. Therefore, to increase T_p for the thermo-oxidation product at $Q = 70$ l/h, an increase in the thermo-oxidation duration t from 60 to 90 min is required.

Increasing t to 90 min, for $Q = 70$ l/h resulted in an increase of T_p for B_{T2} pitch ($T_p = 115$ °C) compared to B_{T1} pitch ($T_p = 112$ °C) obtained at $Q = 40$ l/h. Increasing Q to 100 l/h ensured the stirring efficiency of the molten pitch and promoted the growth in the number of $\gamma \rightarrow \alpha_2$ reactions in the gas phase (according to [28, 29]), leading to an increase of T_p up to 116 °C in the final product B_{T5} . The absence of growth of the α_1 -fraction is due to absence of C-C bond breaking during low-temperature thermooxidation; there is no possibility of reactions in the liquid phase of the following type $\beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ leading to a noticeable growth of the secondary α_1 -fraction associated with the mesophase [28, 29]. A similar result was observed previously in the thermo-oxidation of electrode pitch B by supplying air to the pitch through an oxidation unit in [30]. According to [30, 31], the growth of T_p during thermo-oxidation was associated with an increase in the α_2 fraction and a decrease in the yield of volatile substances X .

Increasing the air flow rate from 160 to 400 l/kg during thermo-oxidation of electrode pitch of category B decreased the yield of pitch from 98 to 92% (Fig. 3) and reduces the yield of volatile substances X from 49 to 45%.

Conclusions

1. The authors obtained the dependence of softening temperature of products (pitch) of thermo-oxidation of electrode pitch category B on the duration of the process.
2. T_p increases and the yield of pitch decreases with reducing air flow rate of thermooxidation of electrode pitch B.
3. The authors have determined the conditions for obtaining pitch with $T_p = 110$ -120 °C, by thermo-oxidation of electrode pitch of category B.
4. Experimentally shown that the pitches obtained after low-temperature thermo-oxidation of B category pitch did not increase the content of α_1 -fraction with increasing the time of thermo-oxidation up to 90 min, but there was a growth of T_p .
5. A pitch with $T_p = 112$ °C and α -fraction content of 41.5% was obtained by low-temperature thermo-oxidation of B category pitch.
6. A pitch with $T_p = 116$ °C was obtained at a minimum duration of 1 h but at a maximum air flow rate of 100 l/h.

The work was performed within the framework of the state assignment of 'Federal Research Centre of Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences' project No. 1022041700072-4.



References

1. **Karpin G. M., Vshivtsev V. G., Tesalovskaya T. M., Zabolotniy A.I., Grabovsky A.E., Egorov V.N.** Certificate of authorship No. 1765162 USSR. Method of coal tar processing, 1992 (in Russian).
2. **Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M.** Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke Chem.*, 2012, 55(9), 342-346. DOI: 10.3103/S1068364X12090098.
3. **Meier M.W.** Anodes: The Impact of Raw Material Quality and Anode Manufacturing Parameters on the Behaviour in Electrolysis. In *The 23rd International Course on Process Metallurgy of Aluminium*, Trondheim, 2004, 203 p.
4. **Beutler M., Puls K.K.** Patent RU No. 2288251, 2006.
5. **Yanko E.Ya.** Investigation of quality of anode mass prepared on high-temperature pitches. *Tsvetmet*, 1981, 12, 73-76 (in Russian).
6. **Itskov M.L., Svoboda R.V., Frolov V.I.** Impact of softening temperature of binding materials on operational characteristics of anode mass. *Tsvetmet*, 1983, 12, 33-35 (in Russian).
7. **Itskov M.L., Dyblina N.P., Denisenko V.I., Wegner A.A., Sergin E.I.** About the impact of alpha-fraction of coal pitch on operational characteristics of anode mass. *Tsvetmet*, 1986, 8, 51-54 (in Russian).
8. **Sherryuble V.G., Seleznev A.N., Apalkova G.D.** Viscoplastic properties of masses based on pitches with different softening point. *Chemistry of Solid Fuel*, 2003, 5, 17-21 (in Russian).
9. **Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M.** New Materials for Binder-Pitch Production. *Coke Chem.*, 2019, 62(10), 464-467. DOI: 10.3103/S1068364X1910003X.
10. **Barnakov C.N., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Samarov A.P., Kozlov A.P.** Production of coal pitch by the oxidation of coal extracts in anthracene. *Coke Chem.*, 2016, 59(8), 313-315. DOI: 10.3103/S1068364X16080020.
11. **Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M., Naymushina T.M.** Pitch Production from Mixtures of Coal Tar and Rubber Crumbs. *Coke Chem.*, 2018, 61(8), 305-307. DOI: 10.3103/S1068364X18080033.
12. **Frisorger V.K., Pingin V.V., Marakushina E.N., Krak M.I., Dovzhenko N.N., Buryukin F.A.** Patent RU No. 2614445, 2017 (in Russian).
13. **Marakushina E.N., Frisorger V.K., Lazarev D.G., Krak M.I., Kuznetsov P.N., Buryukin F.A.** Study of Alternative Methods for Preparing the Pitch Binder for the Anode Paste. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2016, 9(5), 714-723. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-5-714-723.
14. **Frisorger V.K., Pingin V.V., Marakushina E.N., Guriev N.N., Krak M.I., Lazarev D.G., Andreikov E.I., Dikovinkina Y.A.** Patent RU No. 2601766, 2016.
15. **Frisorger V.K., Pingin V.V., Marakushina E.N., Krak M.I., Lazarev D.G., Barnakov Ch.N., Samarov A.V., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Kozlov A.P., Ismagilov Z.R.** Patent RU No. 2586135, 2016.
16. **Vershinina E.P., Gildebrandt E.M., Selina E.A.** Trends in the development of binder production for anodes of aluminium electrolyzers. *Journal of Siberian Federal University. Technics and Technologies*, 2012, 5(7), 752-759 (in Russian).
17. **Cutshall E., Mailet L.** Vertical stud Soderberg emissions using a petroleum pitch blend. *Light Met.*, 2006, 547-552.
18. **Perez M., Granda M., Garcia R., Menendez R., Romero E.** Preparation of binder pitches by blending coal-tar and petroleum pitches. *Light Met.*, 2001, 38, 573-579.
19. **Perez M., Granda M., Garcia R., Moinelo S.R., Romero M.E.** Petroleum derivatives as an alternative to binder coal-tar pitches. *Light Met.*, 2000, 531-536.
20. **Frisorger V.K., Marakushina E.N., Pingin V.V., Krak M.I.** Patent RU No. 2582411, 2016.
21. **Cheshko F.F., Shustikov V.I., Kleshnya G.G., Skripchenko N.P.** Study of the impact of individual technological factors on the process of thermo-oxidative treatment of medium-temperature pitch. *Uglekhimicheskiy Zhurnal*, 2018, 5, 7-16 (in Russian).
22. **Petrovykh A.P., Moskalev I.V., Kisel'kov D.M., Valcifer V.A., Strelnikov V.N.** Analysis and comparison of properties of air-blown and of thermally treated pitches. *Coke Chem.*, 2015, 58(1), 23-31. DOI: 10.3103/S1068364X1501007X.



23. **Choi K.H., Lee S.Y., Hong I., Son S., An J.C., Kim S.** Molecular-level investigation of coal-tar pitch treated by air blowing: Revealing the restructure of aromatic compounds via radical reactions. *Carbon*, 2023, 203, 377-385. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.11.022.
24. **Bermejo J., Fernández A.L., Prada V., Granda M. Menéndez R.** Monitoring the synthesis of new pitches from coal tar and its fractions by chromatography and related techniques. *J. Chromatogr. A*, 1999, 849(2), 507-519. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00608-1.
25. **Sidorov O.F.** Carcinogenic activity of coal pitch depending on the technology of its production. *Coke and Chemistry*, 2006, 6, 36-39 (in Russian).
26. **Kovalev R.Yu., Gavriljuk O.M.** Optimizatsiya tekhnologii polucheniya vysokotemperaturnogo peka. Innovatsionnyi konvent "Kuzbass: obrazovanie, nauka, innovatsii": Materialy XII Innovatsionnogo konventa. Kemerovo: Kemerovskii gosudarstvennyi universitet, 2024, 356-357 (in Russian).
27. **Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.** Ustanovka po polucheniyu vysokotemperaturnogo peka. Innovatsionnye tekhnologii i resheniya v promyshlennosti: Sbornik materialov Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (s mezhdunarodnym uchastiem). Ishimbai-Sterlitamak: FGBOU VO "Ufimskii universitet nauki i tekhnologii ", 2024, 396-398 (in Russian).
28. **Sidorov O.F.** Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitch. 1. Mechanism of interaction of oxygen with hydrocarbons of pitch. *Coke and Chemistry*, 2002, 9, 35-43 (in Russian).
29. **Sidorov O.F.** Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitch. Part 3. Impact of oxidation conditions on the character of thermochemical transformations and structure of pitch. *Coke and Chemistry*, 2004, 6, 24-30 (in Russian).
30. **Kovalev R.Yu., Gavriljuk O.M., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R.** Thermal Oxidation of Electrode Coal Pitch. *Coke Chem.*, 2023, 66(7), 351-354. DOI: 10.3103/S1068364X23700941.
31. **Kovalev R.Yu.** Issledovanie zavisimosti temperatury razmyagcheniya produktov nizkotemperaturnogo termookisleniya elektrodnogo peka ot ikh sostava. Khimicheskie problemy sovremennosti 2024: Sbornik materialov VIII Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh. Donetsk: FGBOU VO «Donetskii gosudarstvennyi universitet», 2024, 348-352 (in Russian).

Received 23.10.2024

Approved after reviewing 26.02.2025

Accepted 13.03.2025



MICELLAR EXTRACTION OF COPPER USING SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

D. V. Sitanov, A. A. Shabanova, A. A. Proshyan, I. A. Moshin

Dmitry Vyacheslavovich Sitanov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Anna Andreevna Shabanova, Master's Student; Aram Azatovich Proshyan, Bachelor's Student; Ivan Alexeevich Moshin, Bachelor's Student
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr.,
sitanov@isuct.ru

Keywords:
diaphragm underwater
discharge, copper,
colloidal system,
nanoparticles

Abstract. The research proposes a method of aggregation of metallic copper particles in colloidal aqueous solutions under the action of underwater diaphragm discharge initiated in the sound frequency range. This paper considers the mechanisms of the underwater diaphragm discharge effect on a colloidal solution of metallic copper stabilised by surface-active agents (surfactants). According to the research, these mechanisms can be quite complex. They include energetic, hydrodynamic, chemical, and electrochemical effects on both copper particles and surfactant molecules. Moreover, as a result of short-term plasma exposure to the solution it is possible to increase the size of copper particles on average by 2-2.5 times. The colloidal system degrades under prolonged exposure of the solution to plasma, and in extreme cases one can even observe the formation of copper oxides.

For citation:

Sitanov D. V., Shabanova A. A., Proshyan A. A., Moshin I. A. Micellar extraction of copper using surface-active substances // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 1. P. 128-135.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Introduction

Micellar extraction is a relatively new method for the separation of substances. It is based on the use of surface-active substances (surfactants). In particular, this approach has found wide application for the isolation of metal ions (nucleates of a new phase) from aqueous solutions [1, 2]. With the development of environmentally friendly processes, micellar extraction is becoming more popular as an alternative to traditional extraction methods. Micellar extraction of metal ions has been used for analytical chemistry as well as for water and wastewater treatment due to its high efficiency and relative simplicity [3, 4]. In this study, we used micellar extraction to stabilise aqueous colloidal copper solutions. It was assumed that the effects of plasma treatment on this system can cause the enlargement of copper particles in solution. Surfactant particles are important in this technology because they reduce the surface tension of interfacial boundaries by accumulating at these boundaries. Surfactants can be divided into three main categories depending on the charge of their hydrophilic head:



1. Anionic surfactants - the head group has a negative charge. They are the most common of all surfactants. Sodium lauryl sulphate and sodium laureth sulphate belong to this group of surfactants. They are characterised by their high activity, excellent cleaning and detergent properties. In low concentrations they are harmless to humans.

2. Cationic surfactants - the head group has a positive charge. This group of surfactants includes cetrimonium bromide, benzalkonium chloride, cetylpyridinium chloride, etc. These excellent antimicrobial agents are capable of neutralising negative charges. They are usually not compatible with anionic surfactants as can form the insoluble precipitates.

3. Non-ionic surfactants have no charge on the head group; they are neutral. Examples of such surfactants are polysorbates, ethoxylated alcohols, block copolymers (e.g. Pluronic), Triton X-100. The properties of such surfactants include emulsifying oils and fats well, being used in the food and cosmetic industries, being less prone to foam formation than other surfactants, working well over a wide pH range and being compatible with other types of surfactants.

The head group of a surfactant is considered to be the hydrophilic part of the molecule. Moreover, those surfactants consist of two main parts: a hydrophobic 'tail' and a hydrophilic 'head'. In other words, the hydrophilic head group is the part of the molecule that interacts with water. Essentially, the head group determines surfactant interaction with water and other substances. Good solubility in water and the ability to interact with various surfaces make surfactants effective in a variety of applications ranging from detergents to biomedical applications [5].

It is important to understand the peculiarities of micellar extraction scheme for successful implementation of copper extraction technique from colloidal solution using surfactants. Micellar extraction is based on the ability of surfactants to form aggregates called micelles. They adsorb metal ions through various types of interactions including ionic, dipole-dipole, and hydrophobic ones. This method minimises their impact on the environment and includes the possibility of their extraction without using organic solvents. Aqueous solutions of surfactants at a concentration above the critical micelle formation concentration create micelles; they become capable of capturing metal ions. Metal ions interact with polar or charged surfactant groups located in the 'micelle head' region and are encapsulated within the hydrophobic part. The static and dynamic stability of micelles is determined by various factors affecting their formation and stability in solutions. These concepts refer to the thermodynamic and kinetic stability of micelles, respectively.

The static (thermodynamic) stability of micelles is determined by the equilibrium between the free energy of interaction between the molecules composing the micelles and their interaction with the solvent. The main factors affecting static stability include:

1. Critical micelle concentration (CMC) is the surfactant concentration at which micelles begin to form. The lower is CMC, the higher is the thermodynamic stability of the micelle because it is easier to form them.

2. Interactions between surfactant molecules are hydrophobic interactions, hydrogen bonding, and van der Waals forces between surfactant tails, and electrostatic interactions between head groups and solvent.



3. Temperature and ionic strength. An increase in temperature can reduce CMC and change their static stability. The ionic strength of the solution also affects the stabilisation of charged micelles by promoting charge shielding.

The dynamic (kinetic) stability of micelles is related to the temporal stability of micelles in solution and their response to changes in environmental conditions. The main factors include:

1. Surfactant concentration. At concentrations above CMC, the presence of a large number of micelles makes their formation and disintegration more possible and stable.

2. Exchange equilibrium between monomers and micelles. Micelles are in dynamic equilibrium with single surfactant molecules. The rate of exchange between micelles and monomers affects the kinetic stability.

3. Impact of external conditions. Changes in temperature, pressure, or pH can degrade micelles, alter the dynamic equilibrium, and change their static stability.

Hence, static stability is more determined by thermodynamic factors and equilibrium, whereas dynamic stability is related to the temporal stability and rate of change of micelle state under certain conditions.

Problem statement and experimental equipment description

The cationic surfactant cetylpyridinium chloride (CPC) was used to stabilise the state of the water-copper colloidal system: $C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$. This surfactant has been successfully used in experiments with a number of metal ions [6]. The considered colloidal system is a kind of supplier of copper in nanoform; it has unique properties compared to copper in macroform, making it interesting for various scientific and technological applications [7]. For example:

1. Copper in nanoform is characterised by an increased surface area relative to volume. It increases its reactivity and makes it useful in catalysis.

2. Copper nanoparticles have different optical properties due to plasmonic surface resonance. It can be used in sensors and biomedical applications.

3. Copper is known to be highly conductive; in nanoform it can exhibit modified conductive properties. It can be useful in microelectronics and nanotechnology.

4. Copper in the nanoform can demonstrate improved mechanical properties, such as high hardness and wear resistance, due to grain boundary hardening and other effects characteristic of nanostructured materials. At the same time, high thermal conductivity is retained.

5. Copper nanoparticles demonstrate significant antimicrobial properties and can be used in medicine (cosmetology) to kill bacteria and viruses, promoting wound healing.

The subject of this study is the last of the above mentioned properties of copper in the nanoform. Indeed, substance in nanoform can also have a toxicological effect on tissues of living organisms [8]. Therefore, the purpose was to develop a technology for enlarging the size of copper particles in their aqueous colloidal solutions to find a balance between the bacteriological activity of preparations based on them and their adverse effects on tissues of living organisms.



Preparing colloidal copper solutions was performed according to the method [9]. After preparation of the solutions, they were incubated for a day; then they were exposed to underwater diaphragm discharge (UDD). Figure 1 shows the appearance of the diaphragm discharge cell.

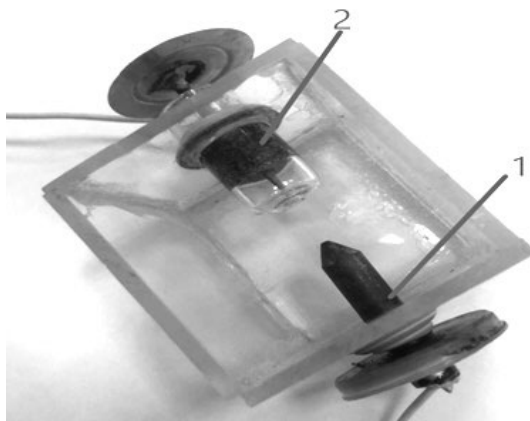


Fig. 1. Appearance of the cell for treatment of colloidal aqueous copper solution in UDD: 1 - carbon cathode, 2 - anode in the form of a diaphragm

It was made of organic glass and had transparent walls. Electrodes were mounted on opposite sides of the cell: 1 - cathode in the form of a pointed carbon rod, 2 - anode in the form of a diaphragm electrode. An alternating high-voltage voltage was applied to the electrodes. The discharge was ignited directly in the solution. A high-voltage generator operating at a frequency of 75 kHz and allowing to regulate the output voltage in the range of 0.8-2.5 kV was used as a power source. The treatment time was fixed – 20 min. We selected the operating voltage due to the absence of strong fluctuations of the solution and maintaining a constant temperature. Therefore, the temperature was in the range from room temperature to 35 °C during the whole experiment on solution treatment.

Figure 2 shows the appearance of a 1 mm diameter diaphragm (1) and the design of an anode with a 0.5 mm diaphragm (2). The best results were shown by the structure shown on Fig. 2 under number '2'. The diaphragm was made of a glass cup with the formation of the hole with a diameter of 0.5 mm.

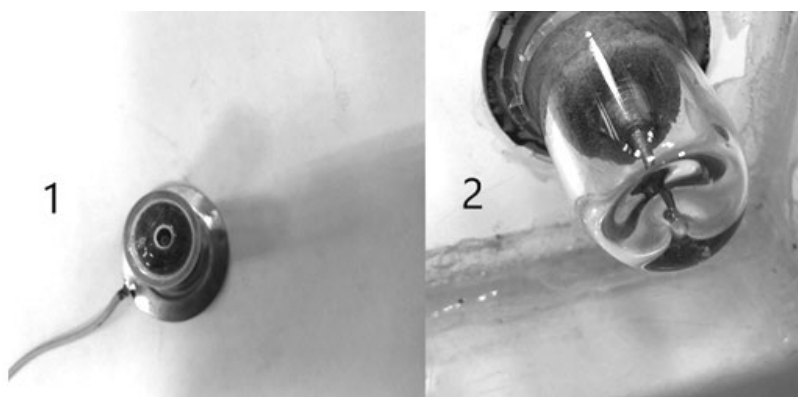


Fig. 2. Structures of a 1 mm diaphragm (1) and an anode block with a 0.5 mm diaphragm.

A thin pointed copper rod with the highest possible degree of sharpening was placed to the hole (diaphragm) from the inside. At the same time, the copper electrode did not go beyond the diaphragm.



The rod material in the anode block was chosen due to the absence of contamination of the solution with external impurities. However, slight foam formation was observed during the treatment process due to the presence of surfactants. This process was minimised but was not completely eliminated since foaming is a characteristic of cationic type surfactants [2]. Fig. 3 shows the appearance of the discharge when the solution is treated in our cell.



Fig. 3. Appearance of UDD in the cell (yellow-red glow was localised in the solution in the vicinity of the diaphragm)

Results and discussion

The use of plasma has shown its efficiency. In earlier studies, we used plasma to control the content of impurities in the composition of biological structures [10]. Thus, plasma technologies and plasma chemistry seem to be very promising technologies. To successfully solve this problem, it was necessary to analyse the mechanisms of the effect of UDD on the colloidal solution of metallic copper stabilised by surfactants. In general, it is necessary to consider a large number of factors, the most important are the following:

1. Energy effects. Underwater discharge generates a strong electric field and a localised temperature rise. It can cause the changes in the structure and properties of the colloidal solution. Such changes can affect the size and shape of the copper particles.
2. Hydrodynamic effects. The discharge provides shock waves and turbulent flows in the liquid. These mechanical effects can cause the aggregation or, conversely, dispersion of particles in the solution, depending on the strength and direction of the impact.
3. Chemical effects. High temperature and energetic impact can cause the changes in the chemical properties of surfactants. This can occur through the decomposition of surfactant molecules.
4. Electrochemical effects. The discharge can initiate electrochemical reactions to modify particle surfaces and affect their stability and interaction with surfactants.
5. Destabilisation of a colloidal system initially stabilised by surfactants. Surfactants play a key role in stabilising the colloidal solution by preventing aggregation of copper particles. Surfactant molecules can undergo structural changes under the impact of discharge. It can cause weakening of their stabilising properties.

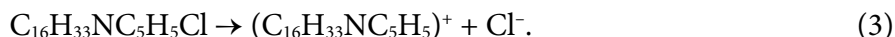
These processes can occur simultaneously and affect each other. Therefore, it was necessary to take them into account when setting up the experiment and analysing the results obtained. In our opinion, modification of surfactants under the action of UDD is a rather important factor. We consider it in details.



Cetylpyridinium chloride is a cationic active surfactant containing a quaternary ammonium ion. It can be decomposed by electric discharge, in particular by UDD. Such a discharge causes the formation of active particles in aqueous media: ions (1) and radicals (2):



which can interact with organic molecules, causing them to decompose. In addition, CPC itself dissociates in water (3):



The main decomposition mechanisms of CPC can be visualised as follows:

1. Radical decomposition. Hydroxide ions can interact with the alkyl group of cetylpyridinium. This causes hydrogen abstraction and formation of a radical (4):



This reaction may be part of a free-radical oxidation process or other radical mechanism. It is possible that the chain may be further broken to form smaller fragments.

2. Oxidative decomposition. $\text{OH}^\bullet$ radicals can directly oxidise the alkyl chain to alcohols or carboxylic acids. Oxidation of the nitrogen atom of the pyridine cycle is also possible. This can cause a ring breaking and the formation of amines and other fragments.

3. Reactions with reactive oxygen forms. Reactive oxygen forms produced during discharge, such as ozone (O_3) and superoxide (O_2^-), can also contribute to the degradation of surfactants, especially affecting the pyridine ring.

Hence, UDD may cause the destabilisation of the colloidal system and, as a consequence, to the enlargement of copper particles in solution. Fig. 4 shows microphotographs of copper particles deposited on the glass plate before (1) and after (2) treatment in UDD. The particles precipitated on the plate as a result of natural evaporation of the liquid at room temperature.

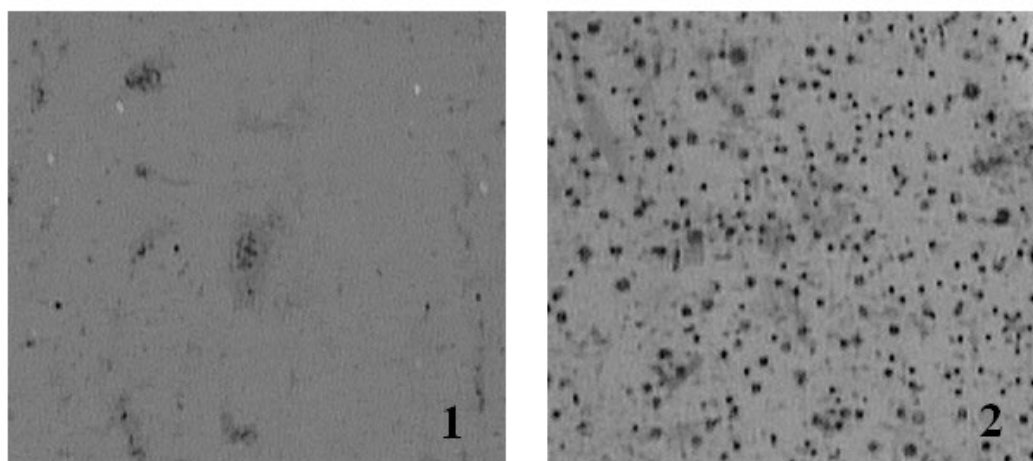


Fig. 4. Representation of copper particle sizes obtained on glass substrates: 1 - before UDD treatment; 2 - after UDD treatment (microphotographs were taken at the same magnification)

Fig. 4 shows the analysis of microphotographs: only single copper particles are visible on the glass before treatment in UDD; their number has increased dramatically after treatment in the discharge. The above are the data of optical measurements. Indeed, for the case shown in

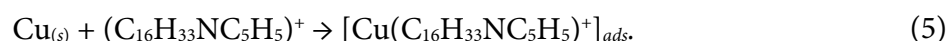


Fig. 4 under '1', the number of relatively large particles is insignificant, and the main part of copper is represented by particles in the nanometre range. In the centre of this photograph (Fig. 4, number 1) a cluster of particles can be observed. However, we consider it as the effect of aggregation of dispersed copper particles obtained by drying the glass plate. They will be represented by individual particles in solution. The slight background darkening in the images of Fig. 4 corresponds to the 'dried' surfactant. To reduce the amount of surfactant on the glass plates prepared for the study, they were gently washed by drip irrigation of the surface for 30 min. Copper remained on the glass surface under such washing conditions.

According to atomic force microscopy (AFM) results before plasma treatment, the average particle size was 45-60 nm, while after UDD treatment, the particles enlarged to 120 nm. Obviously, they are average particle sizes, among which larger particles were present, but multiple scans of different samples confirmed the above trends. The particle sizes were determined using the in-house software of the atomic force microscopy unit 'Nova v.1.0.26'.

Conclusion and recommendations on the results application

Therefore, UDD might influence the size of copper particles in aqueous colloidal solution. Initially, the colloidal system was stabilised using cetylpyridinium chloride – one of the most studied and safest substances in this category [11, 12]. In micellar extraction, copper ions (Cu^{2+}) are usually involved, entering into electrostatic interaction with positively charged head groups of CPC micelles. The process can also proceed by means of complexation. Within the micellar structure, complexation between Cu^{2+} and pyridinium groups can occur. Usually micelles form rather dense structures. It effectively isolates the metal ions and prevent their aggregation. In the case of metallic copper, these mechanisms work due to the charge of small copper particles (nanostructures). The scheme of interaction of CPC with metallic copper can be shown through the mechanism of adsorption of the CPC cation on the copper surface:



The process of copper particle coarsening in solutions is associated with the colloidal system breakdown and aggregation of copper into larger formations. This effect will ensure the development of a technology for antiseptic solutions preparation. The therapeutic effect of these solutions will directly depend on the size of copper particles in the liquid phase. Similar silver-based formulations are already available on the modern market [13]. However, replacing silver with copper in their composition will significantly reduce their cost and, consequently, the demand for these drugs on their market segment [14]. These researches are prospective and focused on optimising extraction to the development of more environmentally friendly and cost-effective technologies.

References

1. Kulichenko S.A., Shcherbina M.G. Micellar extraction of metal complexes with xanthene reagents into the phase of cetylpyridinium chloride. *Izv. vuzov. Series Chemistry and Chemical Technology*, 2012, 55(8), 23-27 (in Russian).
2. Kulichenko S.A., Shcherbina M.G. Micellar extraction of tin complex with phenylfluoron into liquid phase on the basis of cetylpyridinium chloride. *Zhurn. analit. khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, 2012, 67(11), 980-985 (in Russian).



3. **Chernova R.K., Doronin S.Yu., Kozlova L.M., Pankratov A.N., Zhelezko O.I.** Micellar extraction as a way to control analytical reactions. *Zhurn. analit. khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, 2003, 58(7), 714-715 (in Russian).
4. **Elokhov A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E.** Anionic surfactants in extraction. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya [Bulletin of Perm University. Series: Chemistry]*, 2015, 1(17), 30-43 (in Russian).
5. **Matveychuk Yu.V.** Means for automatic and manual dishwashing: surfactants, functional additives, enzymes, perfumes, colouring agents. *Syr'e i upakovka dlya parfyumerii, kosmetiki i bytovoi khimii [Raw materials and packaging for perfumery, cosmetics and household chemistry]*, 2024, 1(270), 29-31 (in Russian).
6. **Mandzyuk M.G., Kulichenko S.A.** Micellar extraction of easily hydrolysable metal ions with 2,3,7-trioxyfluorones into the modified phase of cetylpyridinium chloride. *AiK*, 2014, 18(1), 99-104 (in Russian).
7. **Gutenev V.V., Khasanov M.B., Montvila O.I., Azhgirevich A.I.** Bactericidal properties of copper ions and the influence of various factors on them. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya [Water and Ecology: Problems and Solutions]*, 2001, 3(8), 21-27 (in Russian).
8. **Panov V.P.** Ecological issues of nanomaterials and nanocomposites production. *Dizain. Materialy. Tekhnologiya [Design. Materials. Technology]*, 2013, 5(30), 79-81 (in Russian).
9. **Begletsova N.N., Selifonova E.I., Zakharevich A.M., Chernova R.K., Glukhovskoy E.G.** Preparation of colloidal solution of copper nanoparticles using cationic surfactant. *Vestnik YuUrGU. Seriya: Khimiya [Bulletin of SUSU. Series: Chemistry]*, 2017, 9(4), 14-21. DOI: 10.14529/chem170402 (in Russian).
10. **Sitanov D.V., Blinov D.I.** Metal content monitoring in the biological structures. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024, 5(1), 65-74. DOI: <https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-5-1-65-74>. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (accessed 08.10.2024) (in Russian).
11. **Melekhina E.V., Muzyka A.D., Ponezheva J.B., Gorelov A.V.** Cetylpyridinium chloride in the composition of combined drugs for adults and children during the pandemic covid-19: confirmed opportunities and prospects. *RMZh. Meditsinskoe obozrenie [RMJ. Medical Review]*, 2021, 5(11), 728-736. DOI: 10.32364/2587-6821-2021-5-11-728-736 (in Russian).
12. **Nozhkina N.N., Simonyan E.V., Sinitsky A.I.** Standardisation of dental drug film based on succinic acid and cetylpyridinium chloride using the method of high-performance liquid chromatography. *Vopr. biol. med. i farm. khim.* 2019, 22(8), 15-20. DOI: 10.29296/25877313-2019-08-03 (in Russian).
13. **Dymnikova N.S., Erokhina E.V., Moriganov A.P., Kuznetsov O.Yu.** Development of formulation of antiseptics and disinfectants based on silver nanoparticles. *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. obs.)*, 2023, LXVII(1), 35-42. DOI: 10.6060/R CJ.2023671.5 (in Russian).
14. **Deltsov A.A., Akulova S.V., Bachinskaya V.M., Rodkina O.R.** Study of bactericidal action of antiseptic based on metal nanoparticles. *Veterinariya, zootekhnika i biotekhnologiya [Veterinary, zootechnics and biotechnology]*, 2023, 2, 19-23. DOI: 10.36871/vet.zoo.bio.202302002 (in Russian).

Received 08.11.2024

Approved after reviewing 30.01.2025

Accepted 06.02.2025



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 6, ВЫПУСК 1, 2025