

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*Посвящается 90-летию химического факультета
Томского государственного университета*

ВЕСТНИК ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2022

№ 28

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2022

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 19.12.2022 г. Формат 70х108^{1/16}. Печ. л. 4,0. Усл. печ. л. 5,2. Тираж 50 экз. Заказ № 5241.

Цена свободная. Дата выхода в свет 26.12.2022 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2022

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchuk** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 19.12.2022. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 4,0. Conventional printed sheets 5,2. Circulation – 50 copies. Order N 5241.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Залов А.З., Кулиев К.А., Акберов Н.А., Аскерова З.Г. Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения никеля	6
Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Сударев Е.А. Влияние оксида никеля на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения	22
Абдуллозода С.И. Синтез и химические превращения на основе 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты	34
Пайгин В.Д., Деулина Д.Е., Илела А.Э., Лямина Г.В., Двилис Э.С., Валиев Д.Т., Степанов С.А., Хасанов О.Л., Дитц А.А. Синтез порошков системы Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃ с использованием установки нанораспылительной сушки	39
Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Обухова А.В., Янюк А.Е., Петрова Е.В. Химические ритмы концентрационных колебаний элементного состава живых организмов	54
Ходжазода Т.А., Курзина И.А., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Лыткина Д.Н., Солихова М.И., Ходжаев А.Т. Влияние барьерного разряда на энергию прорастания и всхожесть семян хлопчатника	65
Трубникова Ю.Н., Ягунов С.Е., Олейник А.С., Кандалинцева Н.В. Синтез и антирадикальная активность серосодержащих производных 2,4-диметилфенола	76

CONTENTS

Zalov A.Z., Kuliev K.A., Akberov N.A., Askerova Z.G. New highly selective and sensitive extraction-photometric method for the determination of nickel	6
Sviridenko N.N., Urazov Kh.Kh., Sudarev E.A. Influence of Nickel Oxide on the Composition of Products of Catalytic Cracking of Heavy Oil of the Zyuzeevskoye Field	22
Abdullozoda S.I. Synthesis and chemical transformations based on 3 α ,7 β -dihydroxy-5 β -cholanolic acid	34
Paygin V.D., Deulina D.E., Ilela A.E., Lyamina G.V., Dvilis E.S., Valiev D.T., Stepanov S.A., Khasanov O.L., Ditts A.A. Synthesis of Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃ Powders from Suspensions with a Spray Drying Technique	39
Otmakhov V.I., Sarkisov Yu.S., Obukhova A.V., Yanyuk A.E., Petrova E.V. Chemical variations of concentration fluctuations in the elemental composition of living organisms	54
Khojazoda T.A., Kurzina I.A., Ryabov A.Y., Kudryashov S.V., Lytkina D.N., Solikhova M.I., Khodzhaev A.T. Influence of a barrier discharge on the energy of germination and germination of cotton seeds	65
Trubnikova Yu.N., Yagunov S.E., Oleynik A.S., Kandalintseva N.V. Synthesis and antiradical activity of sulfur-containing derivatives of 2,4-dimethylphenol	76

Научная статья
УДК 543.552.054.1
doi: 10.17223/24135542/28/1

Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения никеля

**Али Зал оглы Залов¹, Керим Аваз оглы Кулиев²,
Низами Алисахиб оглы Акберов³, Зохра Гулу кызы Аскерова⁴**

^{1, 2, 3, 4} Азербайджанский государственный педагогический университет,

Баку, Азербайджан

¹ Zalov1966@mail.ru

² kerim.kuliev.69@mail.ru

³ adpu-kimya@mail.ru

⁴ Phd.zohra@gmail.com

Аннотация. Экстракционно-фотометрическим методом изучено взаимодействие никеля с азомеркаптофенолами (АМФ, H_2L) {1-(2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ПГМФ), 1-(5-хлор-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ХПГМФ), 1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (БПГМФ), 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ИПГМФ)} в присутствии аминифенолов (АФ): 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенола (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенола (АФ₂). Синтезированные соединения (ПГМФ, ХПГМФ) охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

АМФ – кристаллические вещества желто-зеленого цвета, плохо растворимые в воде, кислотах, частично растворимые в щелочах, ацетоне, хорошо растворимые в хлороформе. В зависимости от кислотности среды АМФ могут существовать в виде трех форм: H_2R , HR^- , HR^{2-} . АМФ и его производные образуют с никелем окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза. Окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему аминов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,1–98,9% никеля(II) в виде РЛК. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, $pH_{оп}$ 2,4–6,5 ($pH_{об}$ 0,7–8,4). РЛК Ni(II) с АМФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8–12 мин. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(1,12–2,34) \times 10^{-3}$ моль/л концентрация АМФ и $(6,3–8,4) \times 10^{-4}$ моль/л – АФ. Увеличение водной фазы в 20 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании никеля с АМФ и АФ заметен при 605–648 нм. АМФ максимально поглощают при 515–530 нм. При комплексообразовании наблюдается bathochromное смещение максимума

светопоглощения на 110–118 нм. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. В составе РЛК на 1 моль никеля приходится по 2 моль АМФ и АФ. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой никеля является Ni^{2+} . При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы H_2L , оказалось равным 2.

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 0,94\text{--}1,07$).

Термогравиметрическое исследование комплекса $[\text{Ni}(\text{ПГМФ})_2](\text{АФ}_2)_2$ показало, что его термическое разложение протекает в три стадии: при 60–120°C улетучивается вода (потеря массы 2,14%), при 340–390°C разлагается АФ (потеря массы 38,48%), а при 490–510°C – ПГМФ (потеря массы 59,45%). Конечный продукт термоллиза комплекса – NiO .

Экстракты РЛК $\text{Ni}(\text{II})$ подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,5–18 мкг/мл.

Определению $\text{Ni}(\text{II})$ с АМФ и АФ не мешают ионы щелочных, щелочноземельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением pH среды с помощью маскирующих веществ и применения экстракции. Сравнение аналитических возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшаются в ряду ХПГМФ–БПГМФ–ИПГМФ–ПГМФ.

Результаты исследований образования и экстракции РЛК $\text{Ni}(\text{II})$ с АМФ и АФ, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения $\text{Ni}(\text{II})$ в различных природных материалах.

Ключевые слова: спектрофотометрический метод, азомеркаптофенол, аминофенол, экстрагент, аналитический сигнал, комплексообразование

Для цитирования: Залов А.З., Кулиев К.А., Акберов Н.А., Аскерова З.Г. Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения никеля // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 6–21. doi: 10.17223/24135542/28/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/28/1

New highly selective and sensitive extraction-photometric method for the determination of nickel

Ali Z. Zalov¹, Kerim A. Kuliev²,
Nizami A. Akberov³, Zohra G. Askerova⁴

^{1, 2, 3, 4} Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan

¹ Zalov1966@mail.ru

² kerim.kuliev.69@mail.ru

³ adpu-kimya@mail.ru

⁴ Phd.zohra@gmail.com

Abstract. The interaction of nickel with azomercaptophenols (AMP, H_2L) {1-(2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (PHMP), 1-(5-chloro-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (CHPMP), 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (BPGMF), 1-(5-iodo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (IPGMP)}

in the presence of aminophenols (AF): 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol (AF₁), 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol (AF₂).

The synthesized compounds (PHMP, HPMP) were characterized by IR and NMR spectroscopy. AMP – yellow-green crystalline substances, poorly soluble in water, in acids, partially soluble in alkalis, acetone, well soluble in chloroform. Depending on the acidity of the medium, AMP can exist in the form of three forms: H₂R, HR⁻, HR²⁻.

AMP and its derivatives form colored complexes with nickel, which are in soluble in nonpolar organic solvents. The charge of the complexes was established by the method of electro-migration of ions and by the method of electrophoresis. Colored complexes are anions. When amines are introduced into the system, the transition of anionic complexes to the organic phase in the form of a mixed ligand complex (RLC) is observed.

The best extractants were chloroform, dichloroethane and carbon tetrachloride. A single extraction with chloroform yields 97.1–98.9% nickel(II) in the form of RLA. The optimal range of acidity, at which the optical density is maximum and constant, is at pH_{op}. 2.4–6.5 (pNob. 0.7–8.4). RLC Ni(II) with AMP and AF are stable in aqueous and organic solvents and do not decompose for three days, and after extraction for more than a month. The maximum optical density is reached within 8–12 minutes. The optimal condition for the formation and extraction of these compounds is $(1.12\text{--}2.34) \times 10^{-3}$ mol/l concentration of AMP and $(6.3\text{--}8.4) \times 10^{-4}$ mol/l - AF. An increase in the aqueous phase by 20 times relative to the organic phase does not affect the completeness of the extraction.

The maximum analytical signal during the complex formation of nickel with AMP and AF is noticeable at 605–648 nm. AMP is maximally absorbed at 515–530 nm. During complex formation, a bathochromic shift of the light absorption maximum by 110–118 nm is observed. The stoichiometry of the studied complexes was established by the methods of equilibrium shift and relative yield. In the composition of RLC, 1 mole of nickel accounts for 2 moles of AMP and AF. It was established by the Nazarenko method that the complexing form of nickel is Ni²⁺. In this case, the number of protons displaced by it from one H₂L molecule turned out to be equal to 2.

The performed calculations showed that the RLC in the organic phase do not polymerize and are in the monomeric form ($\gamma=0.94\text{--}1.07$).

A thermogravimetric study of the [Ni(PHMP)₂](AP₂)₂ complex showed that its thermal decomposition proceeds in three stages: at 60–120°C water escapes (mass loss – 2.14%), at 340–390°C decomposes AP (mass loss 38.48%), and at 490–510°C, PHMP decomposes (mass loss 59.45%). The end product of the thermolysis of the complex is NiO.

RLC Ni(II) extracts obey the basic law of light absorption at concentrations of 0.5–18 µg/mL.

The determination of Ni(II) with AMP and AF is not interfered with by ions of alkaline, alkaline earth elements and REE. The interfering effect of ions is eliminated by changing the pH of the medium, using masking agents and using extraction. Comparison of the analytical capabilities of the studied reagents and hydrophobic amines shows that the contrast and sensitivity of the reaction decreases in the series CPGMP – BPGMP – IPPGMP – PHMP.

The results of studies on the formation and extraction of RLA Ni(II) with AMP and AF, the physicochemical and analytical characteristics of these compounds served as the basis for the development of new methods for the extraction-photometric determination of Ni(II) in various natural materials.

Keywords: spectrophotometric method, azomercaptophenol, aminophenol, extractant, analytical signal, complexation

For citation: Zalov, A.Z., Kuliev, K.A., Akberov, N.A., Askerova, Z.G. New highly selective and sensitive extraction-photometric method for the determination of nickel.

Введение

Никель является одним из распространенных компонентов, постоянно присутствующих в природных водах. В воду никель может попадать из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов, присутствующих в водоемах. В сине-зеленых водорослях обнаружено повышенное (по сравнению с другими типами водорослей) содержание никеля. Соединения никеля выносятся в водоемы со сточными водами цехов никелирования, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля колеблется обычно от 0,8 до 10 мкг/л, в загрязненных она составляет несколько десятков микрограммов в литре.

Соединения никеля играют важную роль в кроветворных процессах, являются окислительными катализаторами, находясь в виде металлоорганических комплексов в организме животного и человека. Повышенное содержание никеля оказывает специфическое воздействие на эндотелий сосудов (в особенности мозга и надпочечников), где возникают множественные кровоизлияния. Содержание никеля в воде лимитируется по общесанитарному показателю – до 0,1 мг/л [1].

В производственных и сточных водах многих промышленных предприятий содержатся высокие концентрации тяжелых и цветных металлов, в том числе никеля(II), поэтому определение содержания никеля в производственных водах является актуальной проблемой.

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S [2]. Из этих реагентов наибольшее значение имеют диоксимы, прежде всего диметилглиоксим. Особенность взаимодействия никеля с диметилглиоксимом – образование нескольких окрашенных соединений [3], состав и свойства которых зависят от состава среды, присутствия или отсутствия окислителей и, что очень важно, от порядка смешивания реактивов [4]. Все эти факторы влияют на протекание реакции, на воспроизводимость и в конечном счете на результаты количественного определения никеля(II).

Никель можно определять при помощи тио- и дитиосоединений [2, 5–7]. Высокочувствительными хелатообразующими реагентами на никель являются некоторые оксиазосоединения. Придилазорезорцин образует с никелем при pH 8,6–10 растворимый в воде красный хелат.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому изучению взаимодействия никеля с азомеркаптофенолом (АМФ, H₂L) {1-(2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ПГМФ), 1-(5-хлор-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ХПГМФ), 1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (БПГМФ), 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол

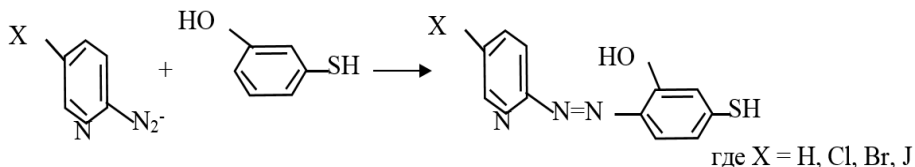
(ИПГМФ)} в присутствии аминифенолов (АФ): 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенола (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенола (АФ₂).

Реагенты и растворы. Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) никеля 6,73 г (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O растворяли в воде, прибавляли 2 мл конц. H₂SO₄ и разбавляли в мерной колбе водой до 1 л [8]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01 М растворы АМФ и АФ в хлороформе. Азомеркаптофенолы очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ. Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор NaOH. Все использованные реагенты имели квалификацию ч.д.а. или х.ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120.2 со стеклянным электродом. Спектры ЯМР реагентов снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы Bruker (Германия) при рабочей частоте 399,65 МГц, в растворах дейтерированного бензола (C₆D₆) при комнатной температуре. Относительное содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения. ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы Bruker.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками с интервалом 0,1 мл вводили 0,1–0,8 мл исходного раствора никеля, 2,0–2,5 мл 0,01 М раствора АМФ и 0,8–1,0 мл АФ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1 М раствора NaOH. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 600–690 нм.

Методика синтеза азомеркаптофенола. Раствор 0,01 моль *m*-тиофенола в 10 мл 5%-го водного раствора NaOH перемешивали при 5–10°C и по каплям добавляли к нему раствор 0,01 моля сульфата или фосфата диазосоединения на основе пиридина в 10 мл воды. Реакционную массу перемешивали при 5–10°C 30 мин, далее добавляли уксусную кислоту до pH 7–8. Целевые продукты выделяли методом перекристаллизации. Выход продукта – 52%.



Синтезированные соединения (ПГМФ, ХПГМФ) исследованы физико-химическими методами (ИК- и ЯМР-спектроскопия; рис. 1) [9, 10].

ПГМФ-ИК (KBr, см⁻¹): 3 460 ν (OH), 2 570 ν (SH), 1 290 и 1 170 ν (C–N), 1 395 ν (N=N), 1 250 δ (C–O).

Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР ПГМФ (300,18 МГц, C_6D_6) в м.д.: δ 14 (s, 1H–OH), δ 2,560 (s, 1H–SH), δ 6,304 (s, 1H Ar–H), δ 6,560 (s, 1H Ar–H), δ 7,616 (s, 1H Ar–H), δ 7,436 (s, 1H Pr–H), δ 7,812 (s, 1H Pr–H), δ 7,989 (s, 1H Pr–H), δ 8,607 (s, 1H Pr–H).

ХПГМФ-ИК (KBr, cm^{-1}): 3 460 ν (OH), 2 573 ν (SH), 1 294 и 1 171 ν (C–N), 1395 ν (N=N), 1 250 δ (C–O).

Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР ХПГМФ (300,18 МГц, C_6D_6) в м.д.: δ 14 (s, 1H–OH), δ 2,560 (s, 1H–SH), δ 6,304 (s, 1H Ar–H), δ 6,560 (s, 1H Ar–H), δ 7,616 (s, 1H Ar–H), δ 7,812 (s, 1H Pr–H), δ 7,993 (s, 1H Pr–H), δ 8,621 (s, 1H Pr–H).

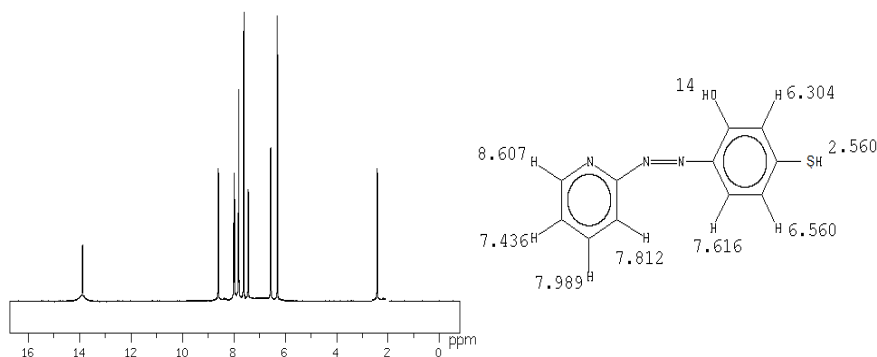
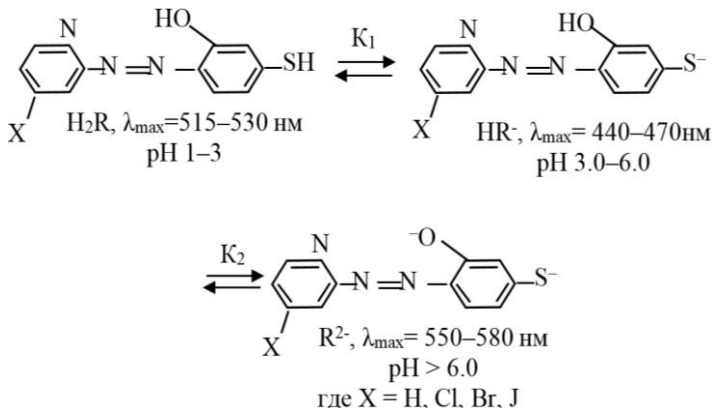


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр ПГМФ

Исследование АМФ. АМФ – кристаллические вещества желто-зеленого цвета, плохо растворимые в воде, кислотах, частично растворимые в щелочах, ацетоне, хорошо растворимые в хлороформе. В зависимости от кислотности среды АМФ могут существовать в виде трех форм: H_2R , HR^- , HR^{2-} .



Первый протон сульфгидрильной группы отщепляется при $\text{pH} > 3$; второй протон оксигруппы – при $\text{pH} > 6$. В сильнокислых растворах АМФ находится в протонизированных формах. Многочисленные исследования АМФ показали, что они существуют в органических растворах в виде мономеров.

Определение знака заряда комплексов. АМФ и его производные с никелем образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов установлен методом электромиграции и методом электрофореза на бумаге. При изучении электромиграции данного комплекса в U-образной трубке с двумя кранами наблюдалось движение окрашенных в голубовато-зеленого цвет ионов к положительному полюсу. На этом основании сделан вывод, что окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему аминов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). При электролизе растворов РЛК не наблюдали их передвижения ни к аноду, ни к катоду, т.е. они электрически нейтральны. Опыты вели обычным способом, в U-образной трубке с двумя кранами при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении 3 ч.

Материалы и методы исследования

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК были испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, н-бутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,1–98,9% никеля(II) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание никеля в органической фазе определяли фотометрически – диметилглиоксимом, после резэкстракции [2], а в водной фазе – по разности.

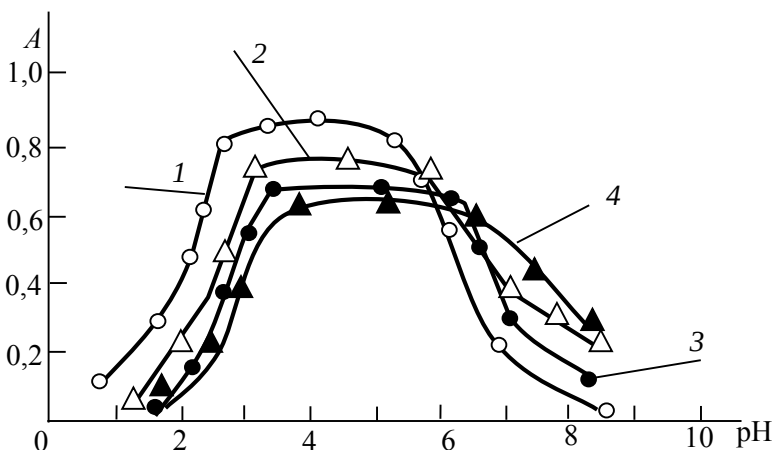


Рис. 2. Влияние pH водной фазы на образование и экстракцию РЛК Ni(II) с АМФ и АФ1. $C_{Ni(II)} = 3,4 \times 10^{-5}$ М, $C_{AMF} = (1,12-2,34) \times 10^{-3}$ М, $C_{AF1} = (6,3-8,4) \times 10^{-4}$ М; КФК-2, $\ell = 0,5$ см.
1 – Ni-ХПГМФ-АФ1; 2 – Ni-БПГМФ-АФ1; 3 – Ni-ИПГМФ-АФ1; 4 – Ni-ПГМФ-АФ1;
КФК-2, $\ell = 0,5$ см

Влияние pH водной фазы. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, $pH_{оп}$ 2,4–6,5 ($pH_{об}$ 0,7–8,4). При pH раствора более 8,4 экстракция РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением свободных молекул АФ и образованием гидролизированных форм никеля(II). Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 2. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

Влияние времени выдерживания. РЛК Ni(II) с АМФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8–12 мин. Таким образом, кинетика комплексообразования и извлечения никеля с АМФ и АФ быстрая. Изучена зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном pH.

Влияние концентрации лигандов. РЛК Ni(II) образуются в присутствии небольшого избытка комплексообразующих реагентов и аминифенолов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений являются концентрации $(1,12–2,34) \times 10^{-3}$ моль/л АМФ и $(6,3–8,4) \times 10^{-4}$ моль/л АФ.

Влияние соотношений объемов фаз. Степень извлечения Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Ni(II). Таким образом, увеличение водной фазы в 20 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании никеля с АМФ и АФ замечен при 605–648 нм. АМФ максимально поглощают при 515–530 нм. При комплексообразовании наблюдается bathochrome смещение максимума светопоглощения на 110–118 нм. Контрастность реакций высока: АМФ красный, а комплексы – голубовато-зеленого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты АМФ–АФ ассоциатов максимально поглощают свет при 550–580 нм.

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [11]. В составе РЛК на 1 моль никеля приходится по 2 моль АМФ и АФ (рис. 3). Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой никеля является Ni^{2+} [12]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы H_2L , оказалось равным 2.

Способ координации никеля с лигандами устанавливали с помощью ИК спектроскопии. Различие в спектрах АМФ и системы Ni–АМФ–АФ свидетельствует о сильном взаимодействии. Полосы валентных колебаний ОН-группы ($3\ 600–3\ 200\ cm^{-1}$), которые наблюдаются в спектре АМФ, отсутствуют в комплексе. Отсутствие этой полосы в спектре комплекса никеля с АМФ и АФ свидетельствует об образовании химической связи Ni–O. Полосы поглощения АМФ при $1\ 395\ cm^{-1}$ ($-N=N-$) смещаются к $1\ 315\ cm^{-1}$, что

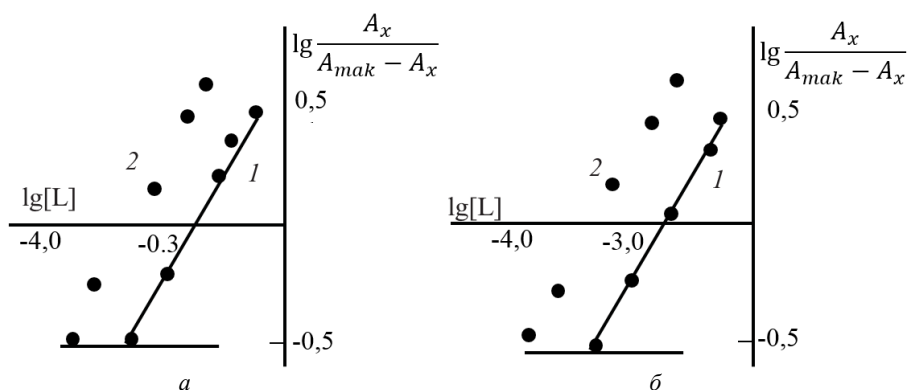
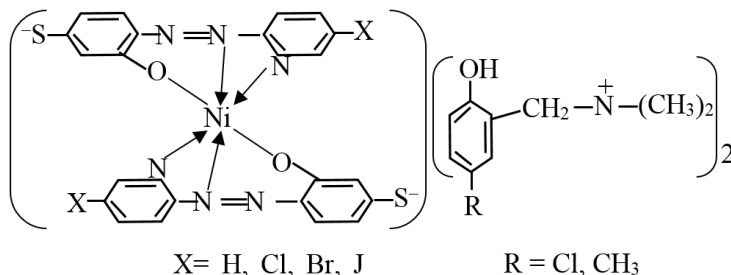


Рис. 3. Определение состава РЛК методом сдвига равновесия для Ni-ХПГМФ-АФ₁ (а) и Ni-БПГМФ-АФ₁ (б): 1 – Ni:АМФ; 2 – Ni:АФ₁; $C_{\text{Ni(II)}} = 3,4 \times 10^{-5}$ М; СФ-26,1 = 1 см

На основании полученных данных состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[\text{NiL}_2](\text{АФН}^+)_2$:



Механизм образования РЛК можно представить следующим образом: АМФ при pH 2,3–8,5 образует нерастворимое в хлороформе соединение при избытке ионов никеля. В такую систему добавляют АФ, моментально дается растворимое в хлороформе интенсивно окрашенное в голубовато-зеленого цвета соединение.

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 0,94\text{--}1,07$) [13].

Термогравиметрическое исследование комплекса $[\text{Ni}(\text{ПГМФ})_2](\text{АФ}_2)_2$ показало, что его термическое разложение протекает в три стадии: при 60–

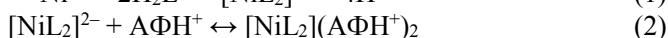
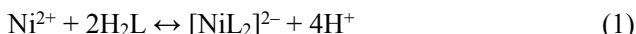
120°C улетучивается вода (потеря массы 2,14%), при 340–390°C разлагается АФ (потеря массы 38,48%), а при 490–510°C – ПГМФ (потеря массы 59,45%). Конечный продукт термоллиза комплекса – NiO.

Химико-аналитические характеристики РЛК Ni(II) с АМФ и АФ. Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения комплексов Ni(II)–АМФ–АФ при $\lambda_{\text{макс}}$ вычислены методом насыщения (по спектрам поглощения). Истинные значения молярных коэффициентов поглощения вычислены методом Комаря. Молярные коэффициенты поглощения комплексов составляют $(4,3\text{--}4,8) \times 10^4$.

Условные константы устойчивости комплексов рассчитывали, используя метод пересечения кривых [11]. Результаты вычислений представлен в табл. 1.

При расчете константы равновесия экстракцию РЛК представляли как реакцию взаимодействия между катионным комплексом Ni(II) с АМФ и АФ.

Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[\text{NiL}_2](\text{АФН}^+)_2\}_o}{\{[\text{NiL}_2]^{2-}\}_o \{[\text{АФН}^+]^2\}_o} = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x} \times \frac{1}{[\text{АФ}]^2}. \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределение (D) равен

$$D = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x}, \quad (4)$$

$$K_p = \frac{D}{[\text{АФН}^+]^2}, \quad (5)$$

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [\text{АФН}^+]. \quad (6)$$

Величины K_p , вычисленные по формуле (6), приведены в табл. 1.

Константы экстракции, вычисленные по формуле

$$\lg K_{\Sigma} = \lg D - 2 \lg [L^{2-}] - 2 \lg [\text{АФН}^+] \quad (7)$$

также приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные химико-аналитические характеристики РЛК Ni(II) с АМФ и АФ

Соединение	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	R	$\lg \beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{\Sigma}$
	Образования и экстракции	Оптимал.							
Ni–ХПГМФ–АФ ₁	0,7–8,4	2,5–5,3	640	110	4,8	98,0		8,69	12,79
Ni–ХПГМФ–АФ ₂	0,6–8,4	2,4–5,1	648	118	4,7	97,9		6,59	12,47
Ni–БПГМФ–АФ ₁	1,2–8,4	3,0–5,9	635	110	4,6	97,5		8,47	14,33
Ni–БПГМФ–АФ ₂	1,1–8,4	2,8–5,7	638	113	4,5	98,1		8,58	14,42
Ni–ИПГМФ–АФ ₁	1,4–8,2	3,3–6,2	620	100	4,4	98,2		8,55	13,89
Ni–ИПГМФ–АФ ₂	1,3–8,1	3,2–6,0	625	105	4,3	97,4		8,35	13,63
Ni–ПГМФ–АФ ₁	1,7–8,4	3,8–6,5	605	90	4,3	98,2	10,67	8,51	13,77
Ni–ПГМФ–АФ ₂	1,5–8,4	3,5–6,4	610	95	4,5	98,8	10,28	8,65	13,93

Спектрофотометрическое определение Ni(II). Применение РЛК во многих случаях приводит к повышению селективности, контрастности реакций, улучшению экстракционных и других свойств. Введение второго реагента часто приводит к улучшению экстракционных свойств комплексов и снижению предела обнаружения.

Экстракты РЛК Ni(II) подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,5–18 мкг/мл.

Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [14]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 2. На основании этих уравнений рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) Ni(II) в виде РЛК. Видно, что с возрастанием угла наклона (a) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов, соответственно увеличивается отрезок оси ординат (b), т.е. снижается предел обнаружения Ni(II) по реакции комплексообразования с АМФ и АФ.

Таблица 2

Аналитические характеристики смешаннолигандных комплексов Ni(II) с АМФ и АФ

Комплексы	ПрО нг/см ³	ПрКО нг/см ³	Чувствительность, нг/см ²	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/5 мл	Уравнения градуировочных графиков: $b + ax$
Ni–ХПГМФ–АФ ₁	11	36	1,30	0,15–18	$0,051 + 0,264x$
Ni–ХПГМФ–АФ ₂	10	33	1,37	0,10–19	$0,056 + 0,333x$
Ni–БПГМФ–АФ ₁	11	36	1,51	0,20–18	$0,043 + 0,250x$
Ni–БПГМФ–АФ ₂	10	33	1,63	0,15–20	$0,037 + 0,286x$
Ni–ИПГМФ–АФ ₁	9	30	1,72	0,15–21	$0,046 + 0,353x$
Ni–ИПГМФ–АФ ₂	10	33	1,80	0,25–18	$0,026 + 0,317x$
Ni–ПГМФ–АФ ₁	10	33	1,80	0,20–19	$0,045 + 0,230x$
Ni–ПГМФ–АФ ₂	9	30	1,63	0,15–21	$0,071 + 0,351x$

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения Ni(II) изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения Ni(II) в виде изученных комплексов представлена в табл. 3. Определению Ni(II) с АМФ и АФ не мешают ионы щелочных, щелочноземельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением рН среды с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние Nb(V), Ta(V), Ti(IV) устранено с повышением рН и с помощью фторид-иона. Мешающее влияние Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01 М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI). В аммиачно-ацетатном буфере Mn^{2+} более прочно связывается с EDTA, чем с АМФ, что и используется для его маскировки при определении Ni.

Таблица 3

Сравнительные характеристики методик определения никеля(II)

Реагенты*	pH (экстрагент)	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Лит.
ДМГ	8–12(CHCl_3)	470	1,56	0,26–2,10	[15]
ЭКТСК	6,0(C_6H_6)	400	1,40	0,4–10	[16]
МХКТСК	6,0(C_6H_6)	410	1,67	0,1–12	[17]
ТКХГ	8,7–9,5(C_6H_6)	522	3,17	0,02–0,70	[18]
ПФТСК	4–6(C_6H_6)	430	1,92	0,5–50	[19]
ГББФГ	4 (C_6H_6)	497	2,85	0,01–0,10	[20]
ПАГМФ-АФ ₁	2,6–8,5 (CHCl_3)	620	2,30	0,5–16	
ПАГМФ-АФ ₂	2,3–8,4 (CHCl_3)	650	2,50	0,5–18	

Примечание. ДМГ–диметилглиоксим, ЭКТСК–N-этил-3-карбазолкарбоксальдегид-3-тиосемикарбазон, МХК ТСК–7-метил-2-хлорхиолин-3-карбальдегид тиосемикарбазон, ТКХГ–тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон, ПФТСК–пиридоксаль-4-фенил-3-тиосемикарбазон, ГББФГ–4-гидроксibenзальдегид-4-бромфенил гидразин.

Сравнение аналитических возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшаются в ряду ХПГМФ–БПГМФ–ИПГМФ–ПГМФ.

Сопоставление методов определения Ni(II) с известными реагентами и АМФ в присутствии АФ. В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить различные методики определения никеля. Видно, что АМФ имеет преимущества перед другими реагентами: максимум светопоглощения смещен в длинноволновую область спектра [15–20], молярный коэффициент светопоглощения намного превышает молярные коэффициенты светопоглощения других комплексов [15–17, 19], сдвиг pH реакции в более кислую область [15, 18], что повысило избирательность.

Определение никеля(II) в воде и донных отложениях. Для анализа взяли 1 л сточной воды, выпарили до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворили в 5 мл HNO_3 , перевели в колбу емкостью 50 мл и разбавили водой до метки. В аликвотной части определяли содержание Ni(II) с АМФ и АФ. Результаты определения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения никеля(II) в сточных водах и донных отложениях ($n = 6$, $P = 0,95$)

Объект анализа		Введено, мг/л	Найдено, мг/л		S_r
			С добавкой	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	
Сточная вода	Проба 1	4,0	4,52	$0,52 \pm 0,05$	0,12
	Проба 2	7,0	8,65	$1,65 \pm 0,12$	0,08
Водопроводная вода	Проба 1	4,0	4,05	$0,05 \pm 0,12$	0,18
	Проба 2	10,0	11,58	$1,58 \pm 0,15$	0,21
Донные отложения	Проба 1	2,0	3,46	$1,46 \pm 0,07$	0,08
	Проба 2	5,0	6,25	$2,25 \pm 0,04$	0,09

Определение никеля(II) в растениях. Надежный контроль содержания Ni(II) в биологических материалах важен в связи с его высокой биологической активностью. Навеску растений разложили по методике [21]. Результаты определения представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения никеля(II) в растениях ($n = 6$, $P = 0,95$)

Методика		Найдено в образце, мг/кг	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Фасоль	Диметилглиоксим	1,68	0,041	0,035	$1,65 \pm 0,043$
	ДММФ + Дип	1,71	0,048	0,028	$1,71 \pm 0,050$
	ДММФ + Фен	1,66	0,043	0,026	$1,66 \pm 0,045$
Горох	Диметилглиоксим	2,46	0,110	0,045	$2,46 \pm 0,116$
	8-меркаптохинолин	2,35	0,090	0,039	$2,35 \pm 0,096$
	ДТМФ + Фенз	2,28	0,088	0,039	$2,28 \pm 0,093$
	ДТМФ + БФен	2,39	0,081	0,034	$2,39 \pm 0,085$
Овес	Диметилглиоксим	0,43	0,0198	0,046	$0,43 \pm 0,021$
	8-меркаптохинолин	0,46	0,0133	0,029	$0,46 \pm 0,014$
	ДММФ + Дип	0,42	0,0172	0,041	$0,42 \pm 0,018$
	ДМЭФ + Фен	0,47	0,0136	0,029	$0,47 \pm 0,014$

Выводы

Физико-химическими методами исследовано комплексообразование Ni(II) с азомеркаптофенолом (АМФ, H_2L) {1-(2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ПГМФ), 1-(5-хлор-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ХПГМФ), 1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (БПГМФ), 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ИПГМФ)} в присутствии аминофенолов (АФ): 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенола (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенола (АФ₂). Взаимодействие Ni(II) с АМФ и аминофенолами и извлечение их в органическую фазу (выход РЛК) максимальны при pH 5,2–8,6. За одну экстракцию Ni(II) извлекается хлороформом на 98,4–99,6% в виде РЛК. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений являются концентрации $(0,6–0,8) \times 10^{-3}$ моль/л ДФ и $(0,8–1,2) \times 10^{-3}$ моль/л Ам.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК никеля(II) наблюдается при 450–586 нм, в составе РЛК соотношение Me:АМФ:АФ = 1:2:2.

Результаты исследований образования и экстракции РЛК Ni(II) с АМФ и АФ, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения Ni(II) в различных природных материалах.

Список источников

1. Влияние различных химических веществ, содержащихся в воде, на живые организмы и человека. URL: http://asdemo.iatp.by/ecologie_6.html

2. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. 531 с.
3. Бабко А.К. О реакции иона никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителей // Журнал аналитической химии. 1948. Т. 3. С. 284.
4. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М. : Наука, 1966. 204 с.
5. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine // Chemistry Journal. 2014. Vol. 4 (5). P. 20–25.
6. Aliyev S.G., Ismailova R.A., Suleymanova E.I., Magarramova L.M., Sultanzadeh S.S., Asgerova Z.G., Zalov A.Z. Spectrophotometric investigation of complex formation of nickel (II) with 2-hydroxy-5-nitrothiophenol and aminophenols // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology. 2018. Vol. 5 (3). P. 192–206.
7. Kuliev K.A. Spectrophotometric study of nickel(II) complexes with 2,6-dithiol-4-ethylphenol and heterocyclic diamines // International Congress on Heterocyclic Chemistry “Kost-2015” : book of abstracts. Moscow, 2015. P. 457.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. : Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
9. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высшая школа, 1984. 336 с.
10. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алт. гос. ун-та, 2009. 118 с.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия, Ленингр. отделение, 1986. 432 с.
12. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22 (1). С. 57–64.
13. Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталеинами // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19 (8). С. 2007–2012.
14. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высшая школа, 1991. 250 с.
15. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel // Talanta. 2005. Vol. 66 (1). P. 40–44.
16. Ramachandraiah C., Kumar J.R., Reddy K.J. et al. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone // J Environ Manage. 2008. Vol. 88 (4). P. 729–736.
17. Jadhav V.A., Kulkarni M.U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II) // J. Indian Chem Soc. 1992. Vol. 69. P. 287–288.
18. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolylhydrazone // Analytical Sciences. 1986. Vol. 2 (6). P. 549–552.
19. Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J. et al. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2008. Vol. 22. P. 285–295.
20. Rekha D., Kumar J.D., Jayaraj B. et al. Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples // Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28 (3). P. 373–378.

21. Минеев В.Г., Сычев В.Г., Амелянчик О.А., Большева Т.Н., Гомонова Н.Ф., Дурьнина Е.П., Егоров В.С., Егорова Е.В., Едемская Н.Л., Карпова Е.А., Прижукова В.Г. Практикум по агрохимии : учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. В.Г. Минеева. М. : Изд-во МГУ, 2001. 689 с.

References

1. Vliyanie razlichnyh himicheskikh veshchestv, sodержashchih v vode, na zhivye organizmy i cheloveka. URL:http://asdemo.iatp.by/ecologie_6.html (In Russian)
2. Umland F., YAnsen A., Tirig D., Vyunsh G. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoy himii. M.: Mir, 1975. P. 286. (In Russian)
3. Babko A.K. O reakciiionanikelya s dimetilglioksimom v prisutstvii oksilitelej // J. of Anal.Chem. 1948. T. 3. P. 284. (In Russian)
4. Peshkova V.M, Savostina. V.M. Analiticheskaya himiya nikelya. M.: Nauka, 1966. 204 p. (In Russian)
5. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine. Chemistry Journal. 2014, V. 4, № 5, P. 20–25.
6. Aliyev S.G., Ismailova R.A., Suleymanova E.I., Magarramova L.M., Sultanzadeh S.S., Asgerova Z.G., Zalov A.Z. Spectrophotometric investigation of complex formation of nickel (II) with 2-hydroxy-5-nitrothiophenol and aminophenols // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 2018, V. 5, № 3, P. 192–206.
7. Kuliev K.A. Spectrophotometric study of nickel(II) complexes with 2,6-dithiol-4-ethylphenol and heterocyclic diamines. Book of abstracts. International Congress on Heterocyclic Chemistry «Kost-20015», Moscow, 2015, P. 457.
8. Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlya himiko-analiticheskikh rabot. M.: Izd-vo ANSSSR, 1964. 401 p. (In Russian)
9. Ioffe B.V., Kostikov R.R., Razin V.V. Fizicheskie metody opredeleniya stroeniya organicheskikh soedinenij. M.: High school, 1984. 336 p. (In Russian)
10. Anisimova N. A. Identifikaciya organicheskikh soedinenij. Gorno-Altajsk: RIO Gorno.-Alt. gosun-ta, 2009. 118 p. (In Russian)
11. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza. L.: Himiya. Leningr., 1986. 432 p. (In Russian)
12. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Issledovanie himizma reakcij ionov mnogova-lentnyh elementov s organicheskimi reagentami // J. of Anal.Chem. 1967. T. 22, № 1. P. 57–64. (In Russian)
13. Ahmedli M.K., Klygin A.E., Ivanova L.I., Bashirov E. A. O himizme vzaimodejstviya ionov galliya s nekotorymi sul'foftaleinami // J. of Inorganic Chem. 1974. T. 19, № 8. P. 2007. (In Russian)
14. Dorohova E.N., Prohorova G.V. Analiticheskaya himiya (fiziko-himicheskie metody analiza). M.: High school, 1991. 250 p. (In Russian)
15. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two- phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. Talanta. 2005, V. 66, № 1, P. 40–44.
16. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. et.al. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. J Environ Manage, 2008, V. 88, № 4, P. 729–736.
17. Jadhav V.A., Kulkarni M.U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II). J. Indian Chem Soc 1992; № 69. P. 287–288.

18. Otomo M., Watanabe T. Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolylhydrazone Analytical Sciences. 1986, V. 2, № 6, P. 549–552.
19. Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J. et al. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2008. № 22. P. 285–295.
20. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B. et al. Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples Bull. Korean Chem. Soc. 2007, Vol. 28, № 3. P. 373–378.
21. Mineev V.G., Sychev V.G., Amel'yanchik O.A., Bolysheva T.N., Gomonoova N.F., Durytnina E.P., Egorov B.C., Egorova E.V., Edemskaia N.L., Karpova E.A., Prizhukova V.G. Praktikum po agrokimii: study guide. 2-e pub., ed. acad. RAACS V.G. Mineeva. M.: Izd-vo MGU, 2001. 689 p.

Сведения об авторах:

Залов Али Зал оглы – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и органической химии Азербайджанского государственного педагогического университета, Баку, Азербайджан. E-mail: Zalov1966@mail.ru

Кулиев Керим Авяз оглы – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского государственного педагогического университета, Баку, Азербайджан. E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Акперов Низами Алисахиб оглы – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского государственного педагогического университета, Баку, Азербайджан. E-mail: adpu-kimya@mail.ru

Аскерова Зохра Гулу кызы – докторант кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского государственного педагогического университета, Баку, Азербайджан. E-mail: Phd.zohra@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Zalov Ali Z. – Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan. E-mail: Zalov1966@mail.ru

Kuliyev Kerim A. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical, Baku, Azerbaijan. E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Akperov Nizami A. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan. E-mail: adpu-kimya@mail.ru

Askerova Zohra G. – doctoral student of the Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan. E-mail: Phd.zohra@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 03.03.2022; принята к публикации 09.11.2022
The article was submitted 03.03.2022; accepted for publication 09.11.2022

Научная статья

УДК 665.642 665.64.097.3

doi: 10.17223/24135542/28/2

Влияние оксида никеля на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения

**Никита Николаевич Свириденко¹, Хошим Хошимович Уразов²,
Евгений Александрович Сударев³**

^{1, 2} *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, Россия*

³ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия*

¹ *nikita26sviridenko@gmail.com*

² *urazovhh@gmail.com*

³ *sudarev@tpu.ru*

Аннотация. Проведено исследование влияния оксида никеля на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Продемонстрировано, что крекинг в присутствии 0,2% оксида никеля позволяет увеличить выход светлых фракций на 25,5% и снизить содержание смолисто-асфальтеновых компонентов на 23,2 мас. % по сравнению с исходной нефтью. В процессе каталитического облагораживания наблюдается снижение содержания серы в жидких продуктах с 4,53 до 2,88 мас. %. Методом РФА в твердых продуктах крекинга идентифицированы фазы сульфидов никеля Ni₇S₆, Ni₉S₈ и Ni_{0,96}S, что является результатом взаимодействия оксида никеля с серосодержащими соединениями

Ключевые слова: тяжелая нефть, оксид никеля, асфальтены, сульфид никеля

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWRN-2021-0005.

Для цитирования: Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Сударев Е.А. Влияние оксида никеля на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 22–33. doi: 10.17223/24135542/28/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/28/2

Influence of Nickel Oxide on the Composition of Products of Catalytic Cracking of Heavy Oil of the Zyuzeevskoye Field

Nikita N. Sviridenko¹, Khoshim Kh. Urazov², Evgeniy A. Sudarev³

^{1, 2} *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

³ *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

¹ *nikita26sviridenko@gmail.com*

² *urazovhh@gmail.com*

³ *sudarev@tpu.ru*

Abstract. In this work, a study was made of the effect of nickel oxide on the composition and structure of products of catalytic cracking of heavy oil from the Zyuzeevskoye field. It was demonstrated that cracking in the presence of 0.2% nickel oxide makes it possible to increase the yield of light fractions by 25.5% and reduce the content of tar-asphaltene components by 23.2% wt. compared to the original oil. In the process of catalytic upgrading, a decrease in the sulfur content in liquid products from 4.53% to 2.88 wt.% is observed. The phases of nickel sulfides Ni_7S_6 , Ni_9S_8 , and Ni_{10}S_9 were identified in the solid cracking products by XPA, which is the result of the interaction of nickel oxide with sulfur-containing compounds.

Keywords: heavy oil, nickel oxide, asphaltenes, nickel sulfide

Acknowledgments: The study was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemical Sciences of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FWRN-2021-0005.

For citation: Sviridenko, N.N., Urazov, Kh.Kh., Sudarev, E.A. Influence of Nickel Oxide on the Composition of Products of Catalytic Cracking of Heavy Oil of the Zyuzeevskoye Field // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 28, 22–33. doi: 10.17223/24135542/28/2

Введение

Сырая нефть считается ресурсом с наибольшим вкладом в энергетический сектор. Этот факт подтверждается тем, что среднесуточное потребление нефти ежегодно увеличивается и к 2040 г. может достигнуть 109,4 млн баррелей в сутки. Все это приводит к истощению запасов легких и средних нефтей после более чем столетней эксплуатации, поэтому в последнее время тяжелая и сверхтяжелая нефти стали наиболее важным сырьем в нефтепереработке [1–5].

Тяжелая и сверхтяжелая нефть состоит из тяжелых фракций, включающие смолы и асфальтены [6–8]. Высокое содержание высокомолекулярных соединений приводит к увеличению плотности и вязкости сырой нефти и возникновению проблем при добыче и переработке такого сырья [9]. Сложность переработки тяжелого углеводородного сырья заключается в том, что асфальтены способны к конденсации на активных центрах катализаторов

при одновременном превращении их в жидкие продукты, что приводит к снижению выхода ценных продуктов. Это ограничивает конверсию тяжелой нефти в процессах облагораживания, поскольку продукты поликонденсации накапливаются на активных центрах катализатора и других узлах, что в конечном итоге приводит к снижению срока службы оборудования.

В связи с этим существует острая потребность в разработке каталитических систем для переработки тяжелого нефтяного сырья, основной задачей которых будет снижение содержания асфальтенов и увеличение выхода светлых фракций [10]. В ряде работ показана перспектива использования соединений металлов переходных групп (Ni, Co, Fe, Mo и др.) при переработке тяжелой нефти [11–17]. Особый интерес вызывают соединения никеля из-за высокой активности в процессах деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и отсутствия проблем с диффузией за счет эффективного контакта между реагентами и катализатором [18–20]. Alfiya Lakhova и соавт. [10] в своей работе продемонстрировали эффективность использования наночастиц никеля при крекинге нефти Атабаска. Ими сделано предположение, что наноразмерный никелевый катализатор при крекинге сверхтяжелой нефти ускоряет деструкцию асфальтенов, что приводит к значительному снижению вязкости [13]. Однако в работе [21] показано, что использование никелевых катализаторов при крекинге тяжелой нефти приводит к увеличению выхода не только светлых фракций, но и побочных продуктов, в частности кокса. Вышесказанное указывает на необходимость исследования влияния условий крекинга и количества катализатора на основе соединений никеля.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния количества катализатора на основе оксида никеля на состав продуктов переработки тяжелой нефти.

Методы

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Зюзеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Характеристика	Нефть
API плотность при 15°C	940
Вязкость при 20°C, мм ² /с	743
Содержание серы, мас. %	4,53
Отношение Н/С	1,69
Содержание, мас. %:	
Масла	68,1
Смолы	21,5
Асфальтены	10,4
Фракционный состав ASTM D2887, мас. %:	
НК-200°C	13,5
200–360°C	17,3

Крекинг тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклавах объемом 12 см³. Масса нефти, загружаемой в реактор, составляла 7 г. Процесс проводили при 450°C в течение 80 мин. Данные условия, как показано в ранее проделанных работах [15], являются оптимальными. Количество добавки варьировали от 0,1 до 0,5 мас. %.

В качестве катализатора взят оксид никеля. Его получали прокаливанием Ni(NO₃)₂·6H₂O высокого качества (Реахим) при 450°C в течение 2 ч (рис. 1).

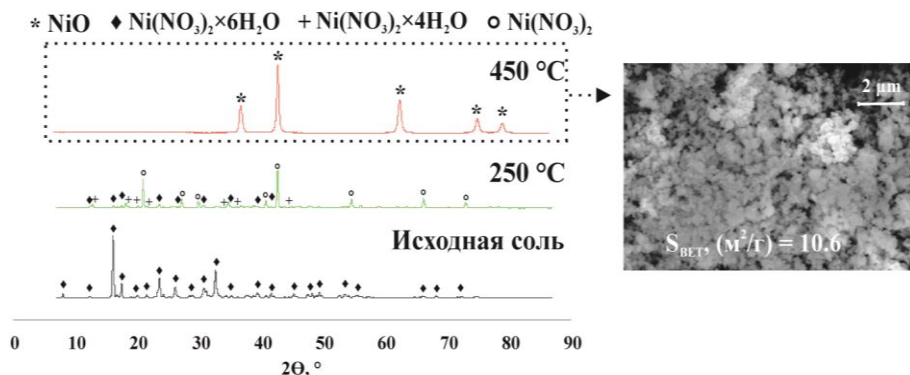


Рис. 1. Фазовый состав, морфология и текстурные характеристики катализатора NiO

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения («кокса») принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток и отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному образцу, отгоняли растворитель, и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м × 0,22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК – 200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C₈–C₄₀ SIGMAAldrich.

Определение углеводородного состава газообразных продуктов крекинга нефти проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе «Кристалл-5000» согласно ГОСТ 31371.3-2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов C₁–C₆ проведено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Porapak R (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

Определение содержания серы в жидких образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,002 до 5%.

Определение фазового состава каталитической добавки до и после каталитического крекинга исследовали методом рентгенофазового анализа (XRD-powderdiffractometer D8, LynxEye-детектор, Bruker, монохромное CuK α -излучение).

Морфологию исходного образца исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Расчет удельной поверхности ($S_{уд}$) исследуемого образца проводился с использованием одно- и многоточечного метода БЭТ в диапазоне относительных давлений 0,05 до 0,22 МПа на автоматизированном газо-адсорбционном анализаторе ASAP 2020M Micromeretics.

Результаты

В табл. 2 представлен выход жидких продуктов крекинга и их вещественный состав в зависимости от количества NiO. Согласно данным вещественного анализа, в ходе термического крекинга наблюдается снижение содержания высокомолекулярных компонентов нефти с 31,9 до 15,9 %, в то время как содержание масел увеличивается с 68,1 до 74,7 мас. %. Значительное снижение количества смол и асфальтенов является следствием образования кокса и газа, суммарный выход которых составляет 8,4 мас. %. Добавка 0,1 мас. % порошка оксида никеля способствует большему выходу жидких продуктов по сравнению с термокрекингом. Однако при этом, по данным вещественного состава, в составе жидких продуктов каткрекинга наблюдается

замедление деструкции смол и асфальтенов на 3,4 мас. % по сравнению с термическим крекингом. Использование 0,2% добавки способствует более глубокому протеканию реакций крекинга. Это видно по выходу жидких продуктов (87,6%) и в их составе смол и асфальтенов – 8,7 мас. %, что на 23,2 мас. % меньше, чем в исходной нефти. При дальнейшем увеличении добавки от 0,2 до 0,5% наблюдается замедление процессов деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов.

Таблица 2

Содержание компонентов исходной нефти до и после крекинга
в присутствии добавки NiO

Компоненты	Исходная нефть	Содержание, мас. %				
		0	0,1	0,2	0,3	0,5
Масла	68,1	74,7	73,7	78,9	73,8	77,3
Смолы	21,5	11,0	12,9	7,2	7,4	8,0
Асфальтены	10,4	5,9	7,4	1,5	2,5	5,3

Из анализа фракционного состава продуктов крекинга видно, что при термическом крекинге содержание светлых фракций увеличивается на 19,8 мас. % по сравнению с исходной нефтью (рис. 2). Крекинг в присутствии катализатора на основе оксида никеля в количестве 0,1 мас. % не приводит к увеличению выхода фракций, выкипающих до 360°C, что связано со снижением скорости деструкции высокомолекулярных компонентов. Увеличение количества оксида никеля в системе от 0,2 до 0,5 мас. % приводит к увеличению выхода светлых фракций. Оптимальный выход бензиновых и дизельных фракций наблюдается при использовании 0,2 мас. % NiO (56,3%).

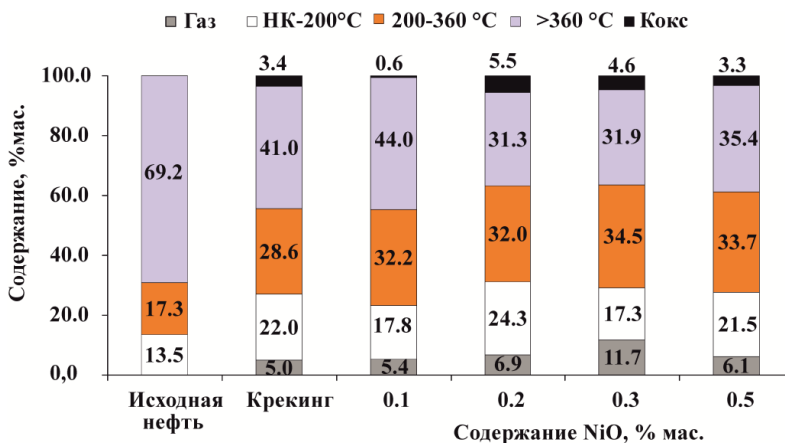


Рис. 2. Фракционный состав жидких продуктов после термического крекинга и крекинга в присутствии добавки NiO

Анализ состава газообразных продуктов представлен в табл. 3. С увеличением содержания добавки (от 0 до 0,3%) выход газов увеличивается в 2,3 раза. Такая закономерность находит отражение в увеличении количества газов

состава CO , CO_2 , $\text{C}_1\text{--C}_2$, серосодержащих и в меньшей степени $\text{C}_3\text{--C}_5$. При этом выход H_2 во всех случаях близок и составляет 0,04 и 0,06 мас. %. Увеличение выхода CO_2 и CH_4 является, вероятно, следствием частичного риформинга или гидрирования [22]. При увеличении количества оксида никеля до 0,5% газообразование в системе замедляется по сравнению с 0,3 мас. %.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов крекинга, полученных в присутствии добавки NiO , мас. %

Выход, мас. %	0	0,10	0,20	0,30	0,50
Содержание газов	5,0	5,4	6,9	11,7	6,1
H_2	0,04	0,06	0,04	0,06	0,04
$\text{CO} + \text{CO}_2$	0,24	0,32	0,35	0,62	0,31
C_1	1,70	2,07	2,65	5,24	2,43
C_2	0,92	0,89	1,28	2,27	1,18
$\text{C}_3\text{--C}_5$	1,38	1,14	1,44	2,17	1,32
Серосодержащие газы	0,68	0,92	1,15	1,33	0,80

Содержание серы в полученных при крекинге нефти жидких продуктах снижается для всех экспериментов: в присутствии катализаторов с 4,53 до 2,88%, в то время как без катализатора до 3,75 мас. % (рис. 3) Снижение содержания серы происходит за счет удаления ее в виде продуктов уплотнения и в газообразных продуктах. Высокое содержание серы при использовании оксида никеля в количестве 0,5% по сравнению с 0,3% связано в первую очередь с замедлением деструкции смол и асфальтенов.



Рис. 3. Содержание серы в продуктах каталитического крекинга тяжелой нефти

На рис. 4 представлены рентгенограммы оксида никеля и коксодержащих катализаторов на основе NiO . Согласно полученным данным рентгенофазового анализа все рентгенограммы коксодержащих катализаторов на основе NiO содержат рефлексы фаз сульфидов никеля состава $\text{Ni}_{10,96}\text{S}$, Ni_7S_6 и Ni_9S_8 . В процессе каталитического крекинга исходный оксид никеля вступает во взаимодействие с серосодержащими компонентами тяжелой нефти, что приводит к образованию стехиометричного Ni_9S_8 . Формирование $\text{Ni}_{10,96}\text{S}$ и Ni_7S_6 происходит в процессе разложения сульфида никеля Ni_9S_8 при температуре выше 436°C [23].

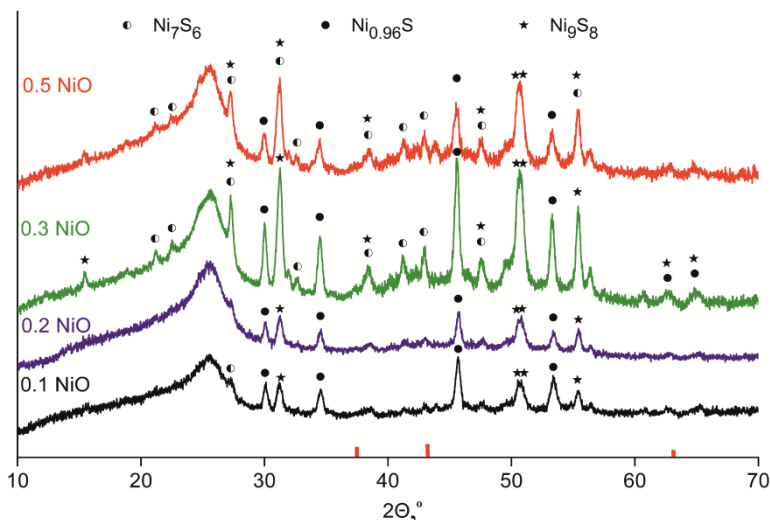


Рис. 4. Рентгенограммы коксодержащих катализаторов NiO после каталитического крекинга Зюзеевской нефти

Образование сульфидов никеля в ходе каталитического крекинга способствует более глубокой переработке тяжелой нефти [21, 24–26]. Сульфид никеля Ni_9S_8 влияет на выход продуктов частичного риформинга или гидрирования, что видно из результатов анализа состава газообразных продуктов, полученных при крекинге нефти в присутствии 0,3% NiO [25]. Также стоит отметить, что образование сульфидов никеля способствует увеличению выхода дизельной фракции по сравнению с бензиновой фракцией [27].

Выводы

Проведено исследование влияния количества оксида никеля, полученного в процессе термического разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Согласно полученным данным, использование NiO способствует снижению содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и увеличению выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью. Оптимальным количеством катализатора является 0,2%, при котором содержание смол и асфальтенов снизилось на 23,2 мас. %. Также, согласно данным анализа фракционного состава, выход бензиновых и дизельных фракций увеличился на 25,5 мас. % по сравнению с исходной нефтью.

Каталитический крекинг тяжелой высокосернистой нефти в присутствии NiO сопровождается снижением содержания серы с 4,53 до 2,88 мас. %. В процессе крекинга исходный оксид никеля подвергается сульфидированию с образованием сульфидов никеля состава $\text{Ni}_{0,96}\text{S}$, Ni_7S_6 и Ni_9S_8 . Конечное содержание серы в жидких продуктах крекинга зависит от соотношения количества сульфидов никеля, проявляющих каталитическую активность в процессах десульфуризации.

Список источников

1. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., José-Yacamán M. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 392-393. P. 60–71.
2. Li Z., Li Y., Xu H., Jarvis J., Meng S., Song H. Effect of methane presence on catalytic heavy oil partial upgrading // *Fuel*. 2021. Vol. 297 (5). Art. 120733.
3. Li C., Huang W., Zhou C., Chen Y. Advances on the Transition-Metal Based Catalysts for Aquathermolysis Upgrading of Heavy Crude Oil // *Fuel*. 2019. Vol. 257 (6964). Art. 115779.
4. Taleb M., Nassar N.N., Hethnawi A., Sagala F. Enhanced Oil Recovery from Austin Chalk Carbonate Reservoirs Using Faujasite-Based Nanoparticles Combined with Low-Salinity Water Flooding // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. P. 213–225.
5. Khalil M., Kadja G.T.M., Ilmi M.M. Advanced nanomaterials for catalysis: Current progress in fine chemical synthesis, hydrocarbon processing, and renewable energy // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 93. P. 78–100.
6. Nguele R., Sasaki K. Asphaltene behavior at the interface oil-nanofluids: Implications to adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 622. Art. 126630.
7. Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 43. P. 1–12.
8. Jadhav R.M., Sangwai J.S. Interaction of Heavy Crude Oil and Nanoparticles for Heavy Oil Upgrading // *Nanotechnology for Energy and Environmental Engineering*. Springer, 2020. P. 231–255. (Green Energy and Technology).
9. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading // *Energy and Environmental Science*. 2010. Vol. 3. P. 700–714.
10. Lakhova A., Petrov S., Ibragimova D., Kayukova G., Safiulina A., Shinkarev A., Okekwe R. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017. Vol. 153. P. 385–390.
11. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J.A.I. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 1216–1231.
12. Liu H., Wang J., Wang Z., Fan S., Chen K. Hydrogenation of Nickel Octaethylporphyrin over Dispersed MoS₂ Catalysts Formed In Situ // *Chemistry Select*. 2018. Vol. 3. P. 4292–4297.
13. Alkhaldi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 643–649.
14. Chianelli R. Catalysis Reviews: Science and Engineering Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts // *Catalysis Reviews*. 1984. Vol. 26. P. 361–393.
15. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. NiO based catalysts obtained «in-situ» for heavy crude oil upgrading: effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 127. P. 151–156.
16. Avbenake P.O., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. Saturates and Aromatics Characterization in Heavy Crude Oil Upgrading Using Ni-Co/γ-Al₂O₃ Catalysts. *Petroleum Science and Technology*. 2020. Vol. 38. P. 800–807.
17. Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Upgrading of Heavy Crude Oil by Thermal and Catalytic Cracking in the Presence of NiCr/WC Catalyst // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 112. P. 97–105.
18. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Mendoza-Martínez A.M., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., Domínguez-Esquivel J.M.,

- José-Yacamán M. Dispersed Nickel-Based Catalyst for Enhanced Oil Recovery (EOR) Under Limited Hydrogen Conditions // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 504–510.
19. Iovik Yu.A., Krivtsov E.B. The Effect of Nanosized Molybdenum Additive on the Composition of the Cracking Products of Oxidized Vacuum Gasoil // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. Vol. 28. P. 425–434.
 20. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks // *Russian Chemical Reviews*. 2015. Vol. 84. P. 981–999.
 21. Yeletsy P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 199. Art. 106239.
 22. Duprez D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1992. Vol. 82. P. 111–157.
 23. Stole S., Fjellvag H., Gronvold F., Seim H., Westrum E.F. Jr. Phase Stability and Structural Properties of $\text{Ni}_7 \pm \Delta \text{S}_6$ and $\text{Ni}_9 \text{S}_8$ Heat Capacity and Thermodynamic Properties of $\text{Ni}_7 \text{S}_6$ at Temperatures from 5 K to 970 K and of $\text{Ni}_9 \text{S}_8$ from 5 K to 673 K // *The Journal of Chemical Thermodynamic*. 1994. Vol. 26. P. 987–1000.
 24. Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D. Hydrogen Donating Capacity of Water in Catalytic and Non-Catalytic Aquathermolysis of Extra-Heavy Oil: Deuterium Tracing Study // *Fuel*. 2021. Vol. 283. Art. 118957.
 25. Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: Some aspects of in-situ transformation of catalyst precursor // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. P. 1–22.
 26. Simao A., Domínguez-Álvarez E., Yuan C., Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Ancheyta J., Al-mishaal O.F., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Antonenko D.A., Petrashov O.V., Dubrovin K.A. On the use of metallic nanoparticulated catalysts for in-situ oil upgrading // *Fuel*. 2022. Vol. 313. Art. 122677.
 27. Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production // *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 151. P. 324–333.

References

1. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., José-Yacamán M. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 392-393. P. 60–71.
2. Li Z., Li Y., Xu H., Jarvis J., Meng S., Song H. Effect of methane presence on catalytic heavy oil partial upgrading // *Fuel*. 2021. Vol. 297 (5). Art. 120733.
3. Li C., Huang W., Zhou C., Chen Y. Advances on the Transition-Metal Based Catalysts for Aquathermolysis Upgrading of Heavy Crude Oil // *Fuel*. 2019. Vol. 257 (6964). Art. 115779.
4. Taleb M., Nassar N.N., Hethnawi A., Sagala F. Enhanced Oil Recovery from Austin Chalk Carbonate Reservoirs Using Faujasite-Based Nanoparticles Combined with Low-Salinity Water Flooding // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. P. 213–225.
5. Khalil M., Kadja G.T.M., Ilmi M.M. Advanced nanomaterials for catalysis: Current progress in fine chemical synthesis, hydrocarbon processing, and renewable energy // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 93. P. 78–100.

6. Nguele R., Sasaki K. Asphaltene behavior at the interface oil-nanofluids: Implications to adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 622. Art. 126630.
7. Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 43. P. 1–12.
8. Jadhav R.M., Sangwai J.S. Interaction of Heavy Crude Oil and Nanoparticles for Heavy Oil Upgrading // *Nanotechnology for Energy and Environmental Engineering*. Springer, 2020. P. 231–255. (Green Energy and Technology).
9. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading // *Energy and Environmental Science*. 2010. Vol. 3. P. 700–714.
10. Lakhova A., Petrov S., Ibragimova D., Kayukova G., Safiulina A., Shinkarev A., Okekwe R. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017. Vol. 153. P. 385–390.
11. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 1216–1231.
12. Liu H., Wang J., Wang Z., Fan S., Chen K. Hydrogenation of Nickel Octaethylporphyrin over Dispersed MoS₂ Catalysts Formed In Situ // *Chemistry Select*. 2018. Vol. 3. P. 4292–4297.
13. Alkhalidi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 643–649.
14. Chianelli R. Catalysis Reviews: Science and Engineering Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts // *Catalysis Reviews*. 1984. Vol. 26. P. 361–393.
15. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. NiO based catalysts obtained «in-situ» for heavy crude oil upgrading: effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 127. P. 151–156.
16. Avbenake P.O., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. Saturates and Aromatics Characterization in Heavy Crude Oil Upgrading Using Ni–Co/γ-Al₂O₃ Catalysts. *Petroleum Science and Technology*. 2020. Vol. 38. P. 800–807.
17. Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Upgrading of Heavy Crude Oil by Thermal and Catalytic Cracking in the Presence of NiCr/WC Catalyst // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 112. P. 97–105.
18. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Mendoza-Martínez A.M., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., Domínguez-Esquivel J.M., José-Yacamán M. Dispersed Nickel-Based Catalyst for Enhanced Oil Recovery (EOR) Under Limited Hydrogen Conditions // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 504–510.
19. Iovik Yu.A., Krivtsov E.B. The Effect of Nanosized Molybdenum Additive on the Composition of the Cracking Products of Oxidized Vacuum Gasoil // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. Vol. 28. P. 425–434.
20. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks // *Russian Chemical Reviews*. 2015. Vol. 84. P. 981–999.
21. Yeletsy P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 199. Art. 106239.
22. Duprez D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1992. Vol. 82. P. 111–157.
23. Stole S., Fjellvag H., Gronvold F., Seim H., Westrum E.F. Jr. Phase Stability and Structural Properties of Ni₇±ΔS₆ and Ni₉S₈ Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Ni₇S₆ at

- Temperatures from 5 K to 970 K and of Ni_9S_8 from 5 K to 673 K // The Journal of Chemical Thermodynamic. 1994. Vol. 26. P. 987–1000.
24. Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D. Hydrogen Donating Capacity of Water in Catalytic and Non-Catalytic Aquathermolysis of Extra-Heavy Oil: Deuterium Tracing Study // Fuel. 2021. Vol. 283. Art. 118957.
 25. Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: Some aspects of in-situ transformation of catalyst precursor // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 1–22.
 26. Simao A., Domínguez-Álvarez E., Yuan C., Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Ancheyta J., Al-mishaal O.F., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Antonenko D.A., Petrashov O.V., Dubrovin K.A. On the use of metallic nanoparticulated catalysts for in-situ oil upgrading // Fuel. 2022. Vol. 313. Art. 122677.
 27. Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production // Energy Conversion and Management. 2017. Vol. 151. P. 324–333.

Сведения об авторах:

Свириденко Никита Николаевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Томск, Россия. E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Уразов Хошим Хошимович – аспирант, инженер Института химии нефти СО РАН, Томск, Россия. E-mail: urazovhh@gmail.com

Сударев Евгений Александрович – канд. техн. наук, старший преподаватель Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: sudarev@tpu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sviridenko Nikita N. – PhD, senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Urazov Khoshim Khoshimovich – postgraduate student, engineer, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: urazovhh@gmail.com

Sudarev Evgeniy Aleksandrovich – PhD, senior lecturer, Scientific and Educational Center of N.M. Kizhner, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: sudarev@tpu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 13.05.2022; принята к публикации 09.11.2022
The article was submitted 13.05.2022; accepted for publication 09.11.2022

Научная статья
УДК 542.91:541:63:543:544
doi: 10.17223/24135542/28/3

Синтез и химические превращения на основе 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты

Санавбари Исуф Абдуллозода

*Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
Душанбе, Таджикистан, khimik_asi@mail.ru*

Аннотация. Приведены результаты изучения поведения 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты в условиях реакций различного характера, модифицирующих структуры, с целью получения ранее неизвестных производных холановых кислот, которые являются потенциальными биологически активными соединениями.

Ключевые слова: 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановая кислота, многофункциональные производные, стероиды, ИК-спектры

Для цитирования: Абдуллозода С.И. Синтез и химические превращения на основе 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 34–38. doi: 10.17223/24135542/28/3

Original article
doi: 10.17223/24135542/28/3

Synthesis and chemical transformations based on 3 α ,7 β -dihydroxy-5 β -cholanolic acid

Sanavbari Isuf Abdullozoda

*Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin, National Academy of Sciences of Tajikistan,
Dushanbe, Tajikistan, khimik_asi@mail.ru*

Abstract. The paper presents the results of studying the behavior of 3 α ,7 β -dihydroxy-5 β -cholanolic acid, under conditions of reactions of a different nature, modifying structures, in order to obtain previously unknown derivatives of cholanolic acids, which are potential biologically active compounds.

Keywords: 3 α ,7 β -dihydroxy-5 β -cholanolic acid, multifunctional derivatives, steroids, IR spectra

For citation: Abdullozoda, S.I. Synthesis and chemical transformations based on 3 α ,7 β -dihydroxy-5 β -cholanolic acid // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 28, 34–38. doi: 10.17223/24135542/28/3

Актуальность

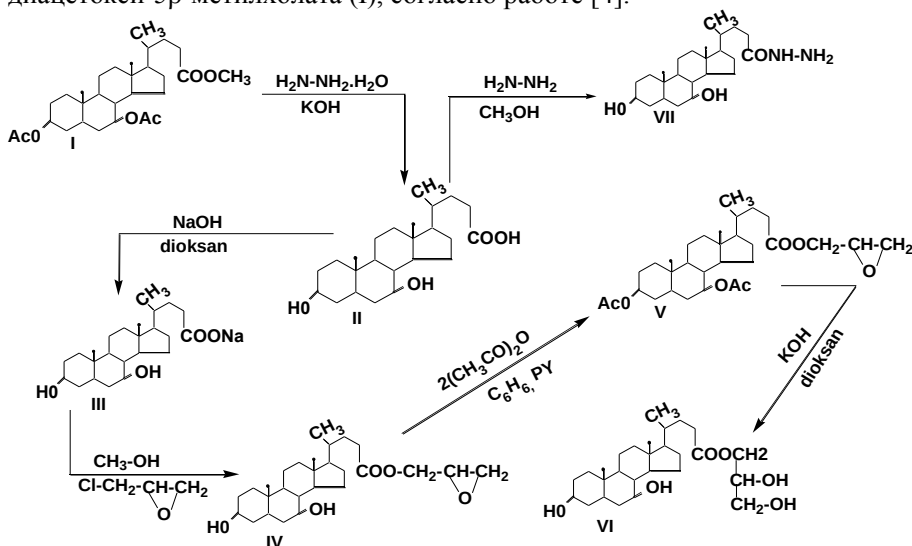
Известно, что холановые кислоты участвуют в различных биохимических процессах, нарушение и изменение содержания которых приводит к обострению многих печеночных и желудочно-кишечных заболеваний [1–3]. Анализ литературных данных показал необходимость усиления модификационного синтеза по получению различных производных холановых кислот. Необходимо отметить, что холановые кислоты содержат в своих молекулах ряд функциональных групп, позволяющих целенаправленно модифицировать их строение и тем самым синтезировать на их основе новые производные с заранее заданными физиологическими свойствами.

В задачу проводимых в этом направлении исследований входит разработка оптимальных условий синтеза некоторых аналогов природных стероидных соединений, проявляющих гипохолестеринемические, гиполипидемические, гепатопротекторные свойства. Поэтому получение новых сложных эфиров желчных кислот и исследование их физико-химических свойств с целью установления областей их практического использования являются актуальными.

Цель настоящей работы – систематическое изучение поведения 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты в реакциях различного характера.

Обсуждение полученных данных

Изучение химических свойств 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты (II) важно, потому что на ее основе можно синтезировать различные стероидные соединения, обладающие выраженной биологической активностью. Синтезировать данные соединения возможно путем восстановления 3 α ,7 β -диацетоксис-5 β -метилхолата (I), согласно работе [4].



В последнее время в литературе появились публикации, посвященные различным превращениям холановых кислот, а также синтезу некоторых солей [5–8]. Нами воспроизведена такая реакция, и была выделена соответствующая натриевая соль (III). Имея натриевую соль 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты, мы приступили к синтезу глицидного эфира соответствующей кислоты путем ее взаимодействия с эпихлоргидрином (IV). Реакцию осуществили в среде метанола при 65–70°C в течение 6 ч и с количественным выходом был выделен продукт (IV). Далее была сделана попытка проведения реакции ацетилирования продукта (IV). Ацетилирование соединения (IV) происходит при использовании двукратного количества уксусного ангидрида в среде бензола при комнатной температуре за 24 ч. В качестве катализатора использовали пиридин. Выход полученного глицидного эфира 3 α ,7 β -диацето-5 β -холановой кислоты (V) составляет 92%.

Дальнейшее направление нашего исследования – гидразидирование соединения (V). Химические свойства глицидпроизводных холановых кислот изучены крайне недостаточно. В то же время работы, выполненные в последние годы, свидетельствуют о том, что производные холановых кислот, имеющие различные функциональные группы, способствуют получению на их основе ряда других соединений с заданными биологическими свойствами. С целью поиска возможных областей применения некоторые многофункциональные производные 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты на примере (V) проходят предварительные фармакологические испытания, изучается их литолитическая активность. В связи с этим нами исследовалась возможность синтеза глицеринового эфира 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты (VI), исходя из соединения (V). Это дало возможность провести реакцию гидролиза продукта (V) 30%-ным раствором едкого калия в среде диоксана при температуре кипения растворителя. В данном случае одновременно подвергаются гидролизу сразу три функциональные группы. Последнее соединение (VI) было выделено в белом кристаллическом виде, строение которого установлено достаточно убедительно.

Продолжая работы по синтезу производных 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты, мы попытались осуществить реакцию гидразидного соединения (V) путем его обработки раствором метилового спирта, в результате чего было получено гидразид 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты (VII). Идентификация всех синтезированных производных 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты осуществлена элементным, функциональным, ИК и ПМР спектральными анализами. Результаты элементного и ИК-спектрального анализа и определения физико-химических констант исходного соединения (I) позволяют констатировать, что в области 1 345–1 355 см⁻¹ появляются сигналы, свидетельствующие о присутствии ацетильной (–OCCN₃) группы, в области 1 295–1 250 см⁻¹ – сложноэфирной (–COOCH₃).

Присутствие гидроксильных групп в синтезированных продуктах (II) установлено ИК-спектральным элементным анализом и ПМР-спектроскопией. Так, в ИК-спектре соединения (II) имеются интенсивные полосы погло-

щения в области $3\,115\text{--}3\,450\text{ см}^{-1}$, подтверждающие наличие в исследуемых молекулах ОН-группы.

На ПМР-снимке продукта (IV) наблюдаются сигналы в диапазоне 0,68–0,70 м.д. и 0,90–1,00 м.д. в форме синглета, равного 3Н- и 6Н-протонам, соответствующие 21, 18, 19 метильным функциональным группам. Циклические метиленовые протоны обнаруживаются в форме мультиплета в области 1,0–2,0 м.д. Что касается алициклических метиленовых протонов у углерода C_{20} , C_{23} , то их сигналы обнаружены в области 2,15–2,50 м.д. в виде мультиплета. Для стероида (II) протоны гидроксильных заместителей в положениях C_3 и C_7 обнаруживаются в диапазоне 3,6 м.д.

В области 3,6 м.д. имеются сигналы протонов ОН-группы соединения (II), а для соединения (IV) данные синглеты смещены в области 3,5 и 3,7 м.д. Анализ ПМР-спектров синтезированных продуктов (II) и (IV) также подтверждает их строения.

Что касается гидроксильных групп в молекулах соединений (II), (III) и (IV), то они в ИК-спектрах показывают интенсивные полосы поглощения в областях, отнесенных к валентным колебания гидроксильных групп ($3\,155\text{--}3\,485\text{ см}^{-1}$).

Заключение

В результате проведенных исследований химических свойств урсодезоксихолевой кислоты и некоторых ее аналогов нами рассмотрены реакции, протекающие с участием ОН- и СООН-групп. В результате установлены оптимальные условия синтеза с участием 3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановой кислоты (II); глицидного эфира 3 α ,7 β -дигидрокси- (IV); глицидного эфира 3 α ,7 β -диацетокси- (V); натриевой соли 3 α ,7 β -дигидрокси- (III); пропан-1,2-дионового эфира (VI) и гидразид-3 α ,7 β -дигидрокси-5 β -холановых кислот (VII).

Список источников

1. Кадыров А.Х., Хайдаров К.Х., Назарова З.Д. Синтез, свойства веществ, растворяющих холестериновые камни желчного пузыря на основе некоторых стероидов и других кислот // Вестник Авиценны. 2006. Т. 1-2. С. 339–345.
2. Кадыров А.Х., Назаров В.А., Назарова З.Д. Глицериновый эфир 3 α ,7 α -дигидроксихолановой кислоты, способ его получения и применения в качестве лекарственного средства. Пат. РТ. 1999. № TJ 237.
3. Султонмамадова М.П., Кадыров А.Х., Хайдаров К.Х. Синтез сложных эфиров 3 α , 7 α 12 α -трикетохолановой кислоты // Доклады АН РТ. 2011. Т. 54, № 8. С. 649–652.
4. Ding B. et al. Origins of cell selectivity of cationic steroid antibiotics // Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 13642–13648.
5. Eggeit T., Bakonyi D., Hummel W. Enzymatic routes for the synthesis of ursodeoxycholic acid // J. Biotechnol. 2014. Vol. 191. P. 11–21.
6. Salvador J.A., Carvalho J.F.S., Neves M.A.C., Silvestre S.M., Lettao A. J. Silva M.C. Saemelo M.L. Anticancer steroids. Linking natural and Semi-synthetic compounds // Nat. Prod. Rep. 2013. Vol. 30. P. 324–374.
7. Moll. R. Zum reactions verhaltendes 3-chlor-benzothiophen-2-carbonsaurechlorids // Zeitschrift für Chemie. 1977. Vol. 17 (4). P. 133–134.

8. Абдуллозода С.И., Кодиров А.Х., Самандаров Н.Ю., Рахимова Х.С. Синтез и исследование изопропиловых эфиров холановых кислот // Мир и Наука. 2020. № 10 (86). С. 30–34.

References

1. Kadyrov A.Kh. Synthesis, properties of substances that dissolve cholesterol gallbladder stones based on some steroids and other acids. / OH. Kadyrov, K.Kh. Khaidarov, Z.D. Nazarova // Bulletin of Avicenna, Dushanbe, 2006, vol. 1–2, – p. 339–345.
2. Kadyrov A.Kh., Nazarov V.A., Nazarova Z.D. Glycerol ester of 3 α ,7 α -dihydroxycholanolic acid, method for its preparation and use as a drug. / Pat. RT, No. TJ 237. 1999.
3. Sultonmamadova M.P. Synthesis of esters of 3 α , 7 α 12 α -triketocholanolic acid. / M.P. Sultonmamadova, A.Kh. Kadyrov, K.Kh. Khaidarov // Dokl. AN RT, 2011. V. 54. № 8., p. 649–652.
4. Ding B. Origins of cell selectivity of cationic steroid antibiotics/ B. Ding et al.// Chem. soc. –2004. – vol.126. – p. 13642–13648.
5. Eggeit T. Enzymatic routes for the synthesis of ursodeoxycholic acid/ Eggeit T., Bakonyi D., Hummel W. // J. Biotechnol. – 2014. v. 191, p. 11–21.
6. Salvador J.A. Anticancer steroids. Linkind natural and Semi-synthetic compounds. / Salvador J.A., Carvalho J.F.S., Neves M.A.C., Silvestre S.M., Lettao A. J. Silva M. C. Saemelo M.L. // Nat. Prod. Rep. – 2013. v. 30. p. 324–374.
7. Moll. R. Zum reactions verhaltendes 3-chlor-benzothiophen-2-carbonsaurechlorids. Moll. R. // Zeitschrift fur Chemie. – 1977. V.17. №4. P.133–134.
8. Abdullozoda S.I., Kodirov A.Kh., Samandarov N.Yu., Rakhimova Kh.S. Synthesis and study of isopropyl esters of cholanolic acids. // World and Science №10 (86), 2020 pp. 30–34.

Сведения об авторе:

Абдуллозода Санавбари Исуф – соискатель Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Республики Таджикистан, Душанбе, Таджикистан. E-mail: khimik_asi@mail.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Abdullozoda Sanavbari Isufs – Applicant, Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin, National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan. E-mail: khimik_asi@mail.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.09.2022; принята к публикации 09.11.2022

The article was submitted 30.09.2022; accepted for publication 09.11.2022

Научная статья

УДК 621.762.3-047.84:66.047.596- 022.532

doi: 10.17223/24135542/28/4

Синтез порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ с использованием метода нанораспылительной сушки

**Владимир Денисович Пайгин¹, Дарья Евгеньевна Деулина²,
Алфа Эдисон Илела³, Галина Владимировна Лямина⁴,
Эдгар Сергеевич Двилис⁵, Дамир Талгатович Валиев⁶,
Сергей Александрович Степанов⁷, Олег Леонидович Хасанов⁸,
Александр Андреевич Дитц⁹**

*1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, Томск, Россия*

¹ vpaygin@mail.ru

² ded5@tpu.ru

³ alfaedison@mail.ru

⁴ lyamina@tpu.ru

⁵ dvilis@tpu.ru

⁶ rubinf@tpu.ru

⁷ stepanovsa@tpu.ru

⁸ khasanov@tpu.ru

⁹ dits@tpu.ru

Аннотация. Для выделения порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в работе использованы метод фильтрации и метод нанораспылительной сушки. Для исследования полученных образцов применены методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, БЭТ и сканирующей электронной микроскопии. Процессы линейной усадки порошков в ходе термической и компрессионной консолидации изучались с помощью метода электроимпульсного плазменного спекания. Проведен сравнительный анализ порошков, полученных разными методами. Показано, что порошок с содержанием фазы 96 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ может быть получен путем прокаливания прекурсора, полученного нанораспылительной сушкой, при температуре 1 100°С в течение 10 мин.

Ключевые слова: химические методы синтеза, нанораспылительная сушка, обратное осаждение, термогравиметрический анализ, электроимпульсное плазменное спекание

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Государственного задания Наука (БЧ) # FSWW-2020-0014 с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Для цитирования: Пайгин В.Д., Деулина Д.Е., Илела А.Э., Лямина Г.В., Двилис Э.С., Валиев Д.Т., Степанов С.А., Хасанов О.Л., Дитц А.А. Синтез порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ с использованием установки нанораспылительной сушки // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 39–53. doi: 10.17223/24135542/28/4

Synthesis of Al_2O_3 – Y_2O_3 Powders from Suspensions with a Spray Drying Technique

Vladimir D. Paygin¹, Daria E. Deulina², Alfa E. Ilea³,
Galina V. Lyamina⁴, Edgar S. Dvilis⁵, Damir T. Valiev⁶,
Sergei A. Stepanov⁷, Oleg L. Khasanov⁸, Alexander A. Ditts⁹

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9} National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

¹ vpaygin@mail.ru

² ded5@tpu.ru

³ alfaedison@mail.ru

⁴ lyamina@tpu.ru

⁵ dvilis@tpu.ru

⁶ rubinf@tpu.ru

⁷ stepanovsa@tpu.ru

⁸ khasanov@tpu.ru

⁹ ditts@tpu.ru

Abstract. This work shows the possibility of obtaining Al_2O_3 – Y_2O_3 powders synthesized by nano spray drying. The different methods like thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X-ray analysis, BET and scanning electron microscopy were used to investigate the obtained powders. The processes of linear shrinkage of samples during thermal and compression consolidation were studied with the use of spark plasma sintering technology. A comparative analysis of powders obtained with the use of nanospray drying technique and reverse co-precipitation deposition was carried out. The results showed that the powder with content of 96 vol.% $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ can be obtained by nanospray drying technique by calcining the precursor at a temperature of 1100 °C for 10 minutes.

Keywords: chemical synthesis, nanospray drying, reverse co-precipitation, thermogravimetric analysis, spark plasma sintering

Acknowledgments: The study was supported by the State Assignment Science (BP) # FSWW-2020-0014 using the equipment of the Central Collective Use Center of the NMNT TPU, supported by the project of the Ministry of Education and Science of Russia No. 075-15-2021-710.

For citation: Paygin, V.D., Deulina, D.E., Ilea, A.E., Lyamina, G.V., Dvilis, E.S., Valiev, D.T., Stepanov, S.A., Khasanov, O.L., Ditts, A.A. Synthesis of Al_2O_3 – Y_2O_3 Powders from Suspensions with a Spray Drying Technique // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimika* – Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 28, 39–53. doi: 10.17223/24135542/28/4

Введение

Иттрий-алюминиевый гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) – одно из химических соединений в псевдобинарной системе Y_2O_3 – Al_2O_3 , наряду с двумя другими соединениями – YAlO_3 (YAP, YAH) и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) [1, 2]. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ имеет кубическую кристаллическую структуру [3], $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ – моноклинную [4],

а $YAlO_3$ – орторомбическую [5] или гексагональную, которая встречается только в химически синтезированных порошках [6, 7]. YAG обладает высокой твердостью, прочностью на изгиб, вязкостью разрушения, термической и химической стойкостью к воздействию агрессивных сред [8]. Благодаря своим оптико-люминесцентным свойствам материалы на основе иттрий-алюминиевого граната могут быть использованы для замены оптических стекол, изготовления высокотемпературных прозрачных окон и линз [9, 10]. YAG, легированный ионами редкоземельных элементов (Nd^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} и др.), применяется в качестве рабочего тела в лазерной технике или в качестве люминофора в светодиодах, дисплеях и сцинтилляторах [8, 11].

Монокристаллы на основе YAG обычно получают методом Чохральского. Процесс выращивания монокристаллов достаточно сложен, занимает продолжительное время, допускает строго ограниченный диапазон содержания легирующих добавок, а также имеет существенные ограничения по форме изделий [12, 13].

В связи с этим более привлекательным является синтез поликристаллических материалов на основе YAG. В отличие от традиционной технологии получения монокристаллов, керамическая технология позволяет получать изделия заданной формы и размера, с более широким диапазоном содержания легирующих добавок с равномерным распределением по объему. Технологическая схема получения керамики включает в себя синтез порошка, его компактирование и высокотемпературную консолидацию. Важный этап процесса изготовления керамических материалов – получение порошков, которые должны удовлетворять ряду требований [14]. В настоящее время ведутся многочисленные исследования, посвященные совершенствованию методов синтеза и консолидации поликристаллических материалов на основе YAG [9, 11].

На стадии синтеза достаточно сложно получить однофазный порошок, состоящий из чистого $Y_3Al_5O_{12}$ без сопутствующих фаз $Y_4Al_2O_9$ и $YAlO_3$, поскольку твердофазная реакция между оксидами носит гетерогенный характер и происходит за счет односторонней медленной диффузии оксида алюминия в оксид иттрия [15].

Необходимым условием образования YAG является обеспечение доступа оксида алюминия к соединениям, содержащим оксид иттрия. Для полного протекания реакции необходима гомогенизация смеси исходных компонентов [15, 16].

Наиболее распространенный метод получения порошков YAG, в силу простоты реализации и низкой стоимости, – метод твердофазного синтеза [4, 16, 17]. Он заключается в смешивании оксидов иттрия и алюминия в стехиометрическом соотношении и их последующей механической и термической обработке при температурах от 1 600°C и выше. Однако данный метод имеет ряд недостатков, связанных с загрязнением материала, сложностью контроля стехиометрического и гранулометрического состава синтезируемого порошка.

В последние годы для получения высококачественных порошков YAG используют низкотемпературные методы синтеза [18]: золь-гель синтез [19,

20], гидротермальный синтез [21] и метод совместного осаждения из растворов [7, 22, 23].

Перспективным является метод совместного осаждения из растворов, заключающейся в синтезе прекурсора, его сушке и последующем прокаливании до кристаллического состояния. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать морфологию, химический и гранулометрический состав получаемых частиц, является экономически эффективным и относительно легко масштабируется. Недостатки метода – высокая степень агрегации и агломерации продуктов осаждения и термической обработки, а также широкий диапазон размеров как первичных частиц, так и агломератов [24].

Решить эту проблему можно использованием метода нанораспылительной сушки, который позволяет синтезировать порошки с высокой степенью чистоты и узким распределением частиц по размеру, предотвратить агрегацию частиц порошка и обеспечивает более широкие возможности контроля их морфологии [25].

Цель настоящей работы – изучение возможности получения порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ из солей алюминия и иттрия в водной суспензии нанораспылительной сушкой, исследование их характеристик и сопоставление с аналогичными порошками, полученными при помощи фильтрации.

Методы и техника эксперимента

В качестве исходных компонентов использовали нитрат иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (Завод редких металлов, Россия), нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Реахим, Россия), аммиак водный (25%; Сигма Тек, Россия) и дистиллированную воду. Для прекурсоров готовили 0,5 М растворы солей иттрия и алюминия, затем их смешивали в пропорции 3:5 соответственно.

Суспензии получали методом обратного совместного осаждения путем добавления растворов солей в осадитель. В качестве осадителя использовали аммиак. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до полного удаления аммиака. Выделение порошков из суспензий проводили двумя способами: фильтрацией (CD) при помощи беззольных бумажных фильтров, и нанораспылительной сушкой (NS) на установке Nano Spray Dryer B-90 (Buchi, Германия). Полученные порошки прокачивали на воздухе в печи VP 20/17 (LAC, Чехия) в диапазоне температур от 700 до 1 100°C в течение 10 мин.

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ТГ/ДСК-анализ) проводили на термоанализаторе STA 409 C Jupiter (NETSCH, Германия) в диапазоне температур от 25 до 1 200°C, скорость нагрева 15°C/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония).

Обработку полученных дифрактограмм проводили с использованием международной кристаллографической базы PDF-4 и свободно распространяемого программного обеспечения PowderCell 2.4.

Микроструктуру и морфологические особенности полученных порошков изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7500F (JEOL, Япония). Определение удельной поверхности порошков осуществляли по методу БЭТ на установке Сорби-М (МЕТА, Россия).

Для исследования процессов линейной усадки синтезированных порошков в ходе термической и компрессионной консолидации проводили их электроимпульсное плазменное спекание на установке SPS-515S (SyntexInc, Япония). Нагрев осуществляли до температуры 1700°C. Продолжительность изотермической выдержки составила 60 мин. Давление статической подпрессовки на протяжении всего процесса составляло 80 МПа. Изменение линейных размеров керамического материала в процессе спекания регистрировали встроенными средствами установки.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты ТГ/ДСК-анализа прекурсоров, выделенных из суспензий различными способами. На ДСК-кривой прекурсора CD (см. рис. 1, 1) наблюдается два эндотермических пика при температурах 144 и 203°C, которые связаны с испарением свободной и химически связанной воды. Согласно термогравиметрии, порошки при испарении воды теряют около 29% своей массы.

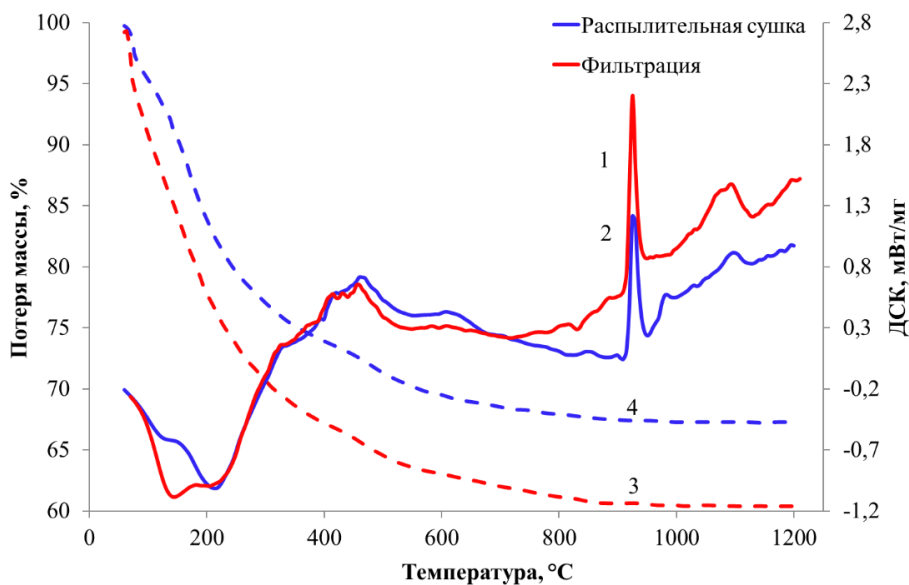


Рис. 1. Кривые ДСК (1, 2) и ТГ (3, 4) порошков CD и NS

Экзотермический пик при 467°C обусловлен разложением нитратов на оксиды [26]. В диапазоне температур от 291 до 600°C наблюдается потеря массы около 7%, которая связана с испарением остаточного аммиака, химически связанной воды и частичным разложением карбонатных комплексов

[2, 22]. Последующая потеря массы (около 3%) до 900°C обусловлена дальнейшим разложением карбонатных комплексов [2, 27, 28]. Узкий экзотермический пик наблюдается при 925°C. Согласно литературным данным [2, 26, 29], он характеризует кристаллизацию промежуточных фаз (YAM и YAP) системы $Y_2O_3-Al_2O_3$, а также начало кристаллизации фазы YAG. Более широкий экзотермический пик при 1 092°C соответствует образованию фазы $Y_3Al_5O_{12}$ в результате реакционного взаимодействия между $YAlO_3$ и Al_2O_3 [30]. Дальнейшее нарастание ДСК-кривой указывает на разложение остаточных карбонатных комплексов, что также наблюдалось в работах [31, 32].

Для прекурсора NS (рис. 1, 2) эндотермические пики, связанные с испарением адсорбированной воды, наблюдаются при 128 и 214°C и имеют меньшую величину по сравнению с прекурсором CD. Это характерно для порошков, выделяемых из суспензий при помощи метода нанораспылительной сушки, который обеспечивает удаление части воды в процессе сушки суспензий [24]. Большая часть потери массы происходит до 400°C, однако не завершается вплоть до 900°C. Экзотермический пик, наблюдаемый при 927°C, обусловлен кристаллизацией промежуточных фаз (YAM и YAP) системы $Y_2O_3-Al_2O_3$. Следующий экзотермический пик – при 983°C, по-видимому, связан с началом процесса образования YAG, что подтверждается результатами РФА (табл. 1). Экзотермический пик при 1 098°C, аналогично прекурсор CD, соответствует кристаллизации фазы YAG в результате реакционного взаимодействия между $YAlO_3$ и Al_2O_3 . Потеря массы прекурсора NS на 6,7% меньше, чем у прекурсора CD.

Таблица 1

Фазовый состав порошков системы $Al_2O_3-Y_2O_3$

Способ выделения	Температура, °C	YAG	YAP	YAM
Фильтрация (CD)	700	–	–	–
	950	64,2	28,3	7,5
	1 000	68,8	23,8	7,4
	1 100	81,0	18,9	0,1
Нанораспылительная сушка (NS)	700	–	–	–
	950	–	70,9	29,1
	1 000	40,9	40,5	18,6
	1 100	96,0	4,0	0

Полученные порошки преимущественно состоят из кубического YAG (рис. 2). Фазовый состав порошков, определенный по результатам РФА, представлен в табл. 1. Он хорошо согласуется с результатами ТГ и ДСК (см. рис. 1). Порошки, синтезированные при 700°C, находятся в рентгено-аморфном состоянии, поэтому определить их фазовый состав методом РФА не представляет возможным. По мере повышения температуры прокаливания до 1 100°C порошки демонстрируют дифракционные пики, характерные для соединений системы $Al_2O_3-Y_2O_3$.

Для порошка CD (см. рис. 2, а) наличие фазы YAG обнаруживается при температуре прокаливания 950°C. С повышением температуры прокаливания

от 950 до 1 100°C ее содержание возрастает с 64,2 до 81 об. %. В порошке NS (см. рис. 2, б), полученном при 950°C, фаза YAG отсутствует. Порошок состоит из YAP (70,9 об. %) и YAM (29,1 об. %). YAG обнаруживается при температуре прокаливания 1 000°C. При повышении температуры прокаливания до 1 100°C содержание YAG увеличивается с 40,9 до 96 об. %.

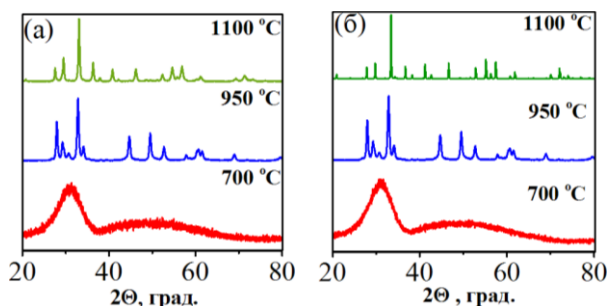


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы порошков CD (а) и NS (б)

Стоит отметить, что при выделении порошка способом фильтрации присутствующие в растворе или суспензии растворимые примеси выделяются вместе с основным продуктом. Нанораспылительная сушка, в отличие от фильтрации, позволяет селективно извлекать целевой продукт за счет разницы температур кристаллизации. Это особенно актуально при использовании таких порошков для изготовления оптически прозрачной керамики.

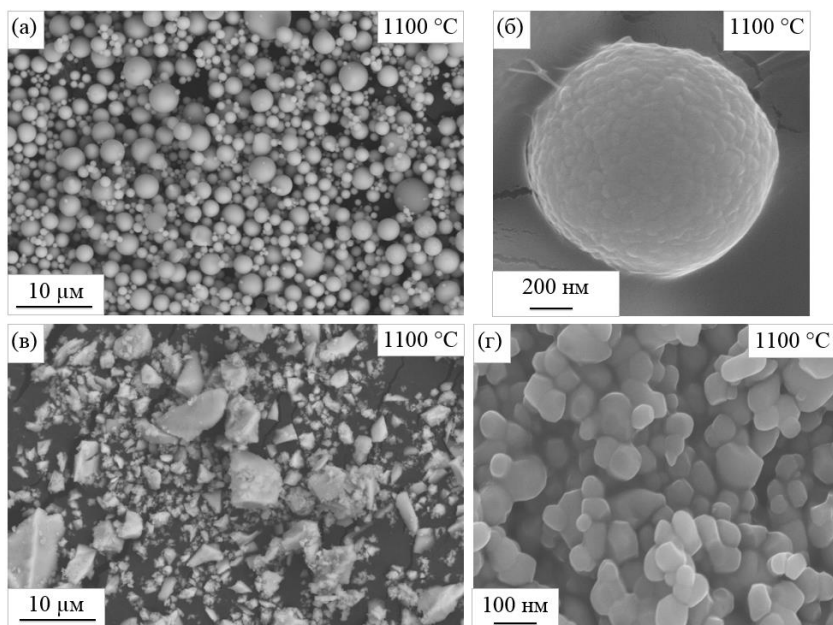


Рис. 3. СЭМ-изображения порошков (а, б) NS и (в, г) CD после прокаливания при температуре 1 000°C

На рис. 3 представлены изображения порошков, выделенных из суспензий различными способами. Порошки NS (рис. 3, а, б) представляют собой сферические частицы диаметром до 3 мкм, состоящие из кристаллитов размером до 100 нм. Порошки CD (рис. 3, в, г) – это агломераты частиц размерами от нескольких сотен нанометров до нескольких десятков микрон, размер первичных частиц лежит в диапазоне от 80 до 300 нм. Частицы порошков NS, в отличие от порошков CD, после прокаливания не образуют агломератов, а их кристаллиты связаны между собой прочнее.

В табл. 2 представлены результаты определения среднего размера кристаллитов ($d_{\text{ОКР}}$) основной фазы YAG, удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$), среднего размера структурных элементов по результатам БЭТ ($d_{\text{БЭТ}}$) и степени агломерации порошков CD и NS. Степень агломерации порошков рассчитана как отношение среднего размера структурных элементов, определенного по результатам БЭТ, и среднего размера кристаллитов.

Таблица 2

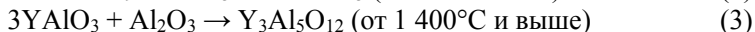
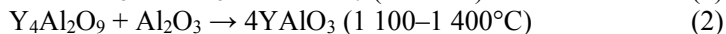
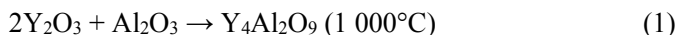
Размер ОКР и площадь удельной поверхности порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$

Способ выделения	Температура, °С	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$d_{\text{БЭТ}}$, нм	$d_{\text{ОКР}}(\text{YAG})$, нм	Степень агломерации
Фильтрация (CD)	700	5,3	249	–	–
	950	3,8	347	56	6,2
	1 000	1,5	879	60	14,6
	1 100	1,2	1099	77	14,3
Нанораспылительная сушка (NS)	700	12,1	109	–	–
	950	5,4	244	–	–
	1 000	4,45	296	52	5,7
	1 100	3,4	388	53	7,3

С увеличением температуры прокаливания от 700 до 1 100°С площадь удельной поверхности порошков, полученных с применением фильтрации, уменьшается с 5,3 до 1,2 м²/г, а порошков, полученных с применением нанораспылительной сушки, уменьшается с 12,1 до 3,4 м²/г. Степень агломерации увеличивается с повышением температуры прокаливания.

Применение нанораспылительной сушки обеспечивает большие значения площади удельной поверхности порошков и меньшую степень агломерации по сравнению с аналогичными, полученными методом фильтрации. Кристаллиты в частицах порошков NS прочно агломерированы, а частицы практически не коагулируют между собой. В порошках CD процессы агломерации протекают хаотично, образуются жесткие агломераты размерами до нескольких десятков микрон. Средние размеры кристаллитов порошков NS меньше. Отличие в морфологии между порошками NS и CD должно оказывать влияние на процессы их термической и компрессионной консолидации.

На рис. 4 представлены кривые относительной усадки порошков в процессе SPS до 1 700°С под давлением 80 МПа. Интенсивная усадка материала начинается при температуре 1 250°С и продолжается до 1 375°С, затем замедляется вплоть до 1 700°С. Процесс усадки порошка CD сопровождается образованием соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в соответствии с [16]:



Можно предположить, что замедление усадки в указанном диапазоне температур обусловлено образованием орторомбической фазы YAP [18] в образце CD. По достижении $1700^\circ C$ на кривой наблюдается участок продолжительностью 4,5 мин, который связан с образованием фазы YAG [18]. Для образца NS участки, явно характеризующие фазовые переходы, отсутствуют. Температура начала интенсивной усадки порошка NS на $50^\circ C$ ниже, чем у порошка CD. Окончание интенсивной усадки образца NS наблюдается при $1450^\circ C$.

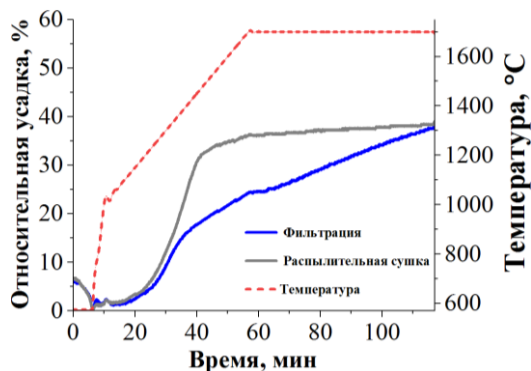


Рис. 4. Динамика относительной усадки синтезированных порошков при нагреве до $1700^\circ C$ под давлением 80 МПа

Таким образом, интенсивная усадка при спекании порошка, полученного с применением нанораспылительной сушки, проходит при меньших температурах, чем порошка, полученного фильтрацией, а процесс его спекания проходит более полно благодаря однородной структуре и более развитой поверхности частиц порошка.

Заключение

Продemonстрирована возможность получения порошков системы Al_2O_3 – Y_2O_3 из солей алюминия и иттрия в водной суспензии методом нанораспылительной сушки. Исследованы морфологические характеристики и фазовый состав порошков, изучена динамика их линейной усадки, проведен сравнительный анализ порошков, полученных методами распылительной сушки (NS) и фильтрации (CD).

Установлено, что нанораспылительная сушка обеспечивает большие значения площади удельной поверхности порошков и меньшую степень агломерации по сравнению с фильтрацией. Интенсивная усадка при спекании порошка, полученного с применением нанораспылительной сушки, проходит при меньших температурах, чем порошка, полученного фильтрацией,

а процесс его спекания проходит более полно благодаря однородной структуре и более развитой поверхности частиц порошка

Показано, что нанораспылительная сушка позволяет получать слабоагломерированные порошки, состоящие из частиц сферической формы с прочно связанными кристаллитами нанометровых размеров. Площадь удельной поверхности порошков, полученных таким способом, в зависимости от температуры прокаливания варьирует в диапазоне от 12,1 до 3,4 м²/г. Средний размер частиц варьирует в диапазоне от 109 до 388 нм, а степень агломерации достигает 7,3.

Прокаливание прекурсоров, полученных методом распылительной сушки при 1 100°C, позволяет получать порошок со средним размером кристаллитов 53 нм, удельной площадью поверхности 3,4 м²/г, средним размером частиц 388 нм, преимущественно состоящий из иттрий-алюминиевого граната (96 об. %).

Показано, что температура начала и окончания интенсивной усадки при электроимпульсном плазменном спекании порошка, полученного распылительной сушкой, составляет 1 200 и 1 450°C соответственно, а сам процесс спекания происходит более полно по сравнению с аналогичным порошком, полученным фильтрацией.

Порошки, полученные с применением распылительной сушки, имеют определенные перспективы применения при изготовлении оптических и люминесцентных керамических материалов.

Список источников

1. Abell J.S., Harris I.R., Cockayne B., Lent B. An investigation of phase stability in the Y₂O₃-Al₂O₃ system // *Journal of Materials Science*. 1974. Vol. 9 (4). P. 527–537.
2. Rahmani M., Mirzaee O., Tajally M., Loghman-Estarki M.R. Comparison of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano particles by variation of pH and precipitator agent // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44 (18). P. 23215–23225.
3. Yoder H.S., Keith M.L. Complete substitution of aluminum for silicon: The system 3MnO-Al₂O₃-3SiO₂-3Y₂O₃-5Al₂O₃ // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1951. Vol. 36 (7-8). P. 519–533.
4. Li X., Li J.G., Xiu Z., Huo D., Sun X. Transparent Nd: YAG Ceramics Fabricated Using Nanosized γ -Alumina and Yttria Powders // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92 (1). P. 241–244.
5. Geller S., Wood E.A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO₃, YCrO₃, YAlO₃ // *Acta Crystallographica*. 1956. Vol. 9 (7). P. 563–568.
6. Kinsman K.M., Mc Kittrick J., Sluzky E., Hesse K. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (YAG: Cr) phosphors // *Journal of the American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77 (11). P. 2866–2872.
7. Sim S.M., Keller K.A., Mah T.I. Phase formation in yttrium-aluminum garnet powders synthesized by chemical methods // *Journal of Materials Science*. 2000. Vol. 35(3). P. 713–717.
8. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics : a review // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020. Vol. 139. Art. 100518.
9. Малявин Ф.Ф., Кравцов А.А., Тарала В.А., Никова М.С., Чикулина И.С., Вакалов Д.С., Медяник Е.В. Исследование влияния концентрации оксида магния и отклонения от стехиометрии иттрий-алюминиевого граната на микроструктуру и оптическое

- пропускание керамики на его основе // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. № 21 (6). С. 872–879.
10. Liu Q., Liu J., Li J., Ivanov M., Medvedev A., Zeng Y., Guo J. Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 616. P. 81–88.
 11. Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О. Методы синтеза порошков иттрий-алюминиевого граната для получения прозрачной керамики // Успехи в химии и химической технологии. 2020. № 34. С. 80–82.
 12. Yagi H., Takaichi K., Ueda K.I., Yamasaki Y., Yanagitani T., Kaminskii A.A. The physical properties of composite YAG ceramics // Laser Physics-Lawrence. 2005. Vol. 15 (9). P. 1338–1344.
 13. Lu J., Prabhu M., Song J., Li C., Xu J., Ueda K., Yanagitani T. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd: YAG ceramics // Applied Physics B. 2000. Vol. 71 (4). P. 469–473.
 14. Гаранин С.Г., Дмитриук А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал. 2010. № 77 (9). С. 52–68.
 15. Салихов Т.П., Кан В.В., Уразаева Э.М., Саватюгина Т.В., Арушанов Г.М., Кан С.Н. Получение мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в солнечных печах // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 144–147.
 16. Нейман А.Я., Ткаченко Е.В., Квичко Л.А., Коток Л.А. Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия // Журнал неорганической химии. 1980. № 25 (9). С. 2340–2345.
 17. Valiev D., Han T., Vaganov V., Stepanov S. The effect of Ce^{3+} concentration and heat treatment on the luminescence efficiency of YAG phosphor // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. Vol. 116. P. 1–6.
 18. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононенко Н.Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодispersных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2012. № 8. С. 28–44.
 19. Katelnikovas A., Barkauskas J., Ivanauskas F., Beganskiene A., Kareiva A. Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: Evaluation of sol-gel process by mathematical regression model // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2007. Vol. 41 (3). P. 193–201.
 20. Singlard M., Rémondière F., Oriol S., Fiore G., Vieille B., Vardelle M., Rossignol S. Sol-gel synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG): effects of the precursor nature and concentration on the crystallization // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018. Vol. 87 (2). P. 496–503.
 21. Li X., Liu H., Wang J.Y., Cui H.M., Han F., Zhang X.D., Boughton R.I. Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method // Materials Letters. 2004. Vol. 58 (19). P. 2377–2380.
 22. Rahmani M., Mirzaee O., Tajally M., Loghman-Estarki M.R. A comparative study of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano powders by different co-precipitation methods // Ceramics International. 2018. Vol. 44 (9). P. 10035–10046.
 23. Arabgari S., Malekfar R., Motamedi K. Parameters effects on the surface morphology and structure of Nd: YAG nanopowders synthesized by co-precipitation method // Journal of Nanoparticle Research. 2010. Vol. 13 (2). P. 597–611.
 24. Lyamina G., Illela A., Khasanov O., Petyukevich M., Vaitulevich E. Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1772 (1). Art. 020011.
 25. Илела А.Э. Разработка технологии получения нанопорошков оксидов алюминия и циркония и материалов на их основе методом распылительной сушки растворов и суспензий : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11. Томск, 2020. 163 л.
 26. Suárez M., Fernández A., Menéndez J. L., Torrecillas R. Production of dispersed nanometer sized YAG powders from alkoxide, nitrate and chloride precursors and spark plasma

- sintering to transparency // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 493 (1-2). P. 391–395.
27. Peng D.A.I., Cheng J.I., Liming S.H., Qi Q.I., Guobiao G.U., Zhang X., Ningzhong B. Photoluminescence properties of YAG: Ce³⁺, Pr³⁺ nano-sized phosphors synthesized by a modified co-precipitation method // *Journal of Rare Earths*. 2017. Vol. 35 (4). P. 341–346.
 28. Li X., Liu H., Wang J., Zhang X., Cui H. Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent // *Optical Materials*. 2004. Vol. 25 (4). P. 407–412.
 29. Liu W., Zhang W., Li J., Kou H., Shen Y., Wang L., Pan, Y. Influence of pH values on (Nd³⁺ Y): Al molar ratio of Nd: YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 503 (2). P. 525–528.
 30. Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T. Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant // *Journal of Materials Research*. 2000. Vol. 15 (11). P. 2375–2386.
 31. Gong H., Tang D.Y., Huang H., Ma J. Agglomeration control of Nd: YAG nanoparticles via freeze drying for transparent Nd: YAG ceramics // *Journal of the American ceramic society*. 2009. Vol. 92 (4). P. 812–817.
 32. Li J., Pan Y., Qiu F., Wu Y., Liu W., Guo J. Synthesis of nanosized Nd: YAG powders via gel combustion // *Ceramics International*. 2007. Vol. 33 (6). P. 1047–1052.

References

1. Abell, J.S.; Harris, I.R.; Cockayne, B.; Lent, B. An investigation of phase stability in the Y₂O₃-Al₂O₃ system. *Journal of Materials Science*. 1974, 9(4), 527-537.
2. Rahmani, M.; Mirzaee, O.; Tajally, M.; Loghman-Estarki, M.R. Comparison of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano particles by variation of pH and precipitator agent. *Ceramics International*. 2018, 44(18), 23215-23225.
3. Yoder, H.S.; Keith, M.L. Complete substitution of aluminum for silicon: The system 3MnO-Al₂O₃-3SiO₂-3Y₂O₃-5Al₂O₃. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1951, 36(7-8), 519-533.
4. Li, X.; Li, J.G.; Xiu, Z.; Huo, D.; Sun, X. Transparent Nd: YAG Ceramics Fabricated Using Nanosized γ -Alumina and Yttria Powders. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92(1), 241-244.
5. Geller, S.; Wood, E.A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO₃, YCrO₃, YAlO₃. *Acta Crystallographica*. 1956, 9(7), 563-568.
6. Kinsman, K.M.; McKittrick, J.; Sluzky, E.; Hesse, K. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (YAG: Cr) phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994, 77(11), 2866-2872.
7. Sim, S.M.; Keller, K.A.; Mah, T.I. Phase formation in yttrium-aluminum garnet powders synthesized by chemical methods. *Journal of materials science*. 2000, 35(3), 713-717.
8. Xiao, Z.; Yu, S.; Li, Y.; Ruan, S.; Kong, L.B.; Huang, Q.; Tang, D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020, 139, 100518.
9. Malyavin, F.F.; Kravcov, A.A.; Tarala, V.A.; Nikova, M.S.; Tchikolina, I.S.; Vakalov, D.S.; Medyanik E.V. Impact of magnesium oxide concentration and yttrium-aluminum garnet stoichiometry deviation on the microstructure and optical transmission of YAG-based ceramics. *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 2020, 21(6), 872-879.
10. Liu, Q.; Liu, J.; Li, J.; Ivanov, M.; Medvedev, A.; Zeng, Y.; Guo, J. Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications. *Journal of alloys and compounds*. 2014, 616, 81-88.
11. Protasov, A.S.; Senina, M.O.; Lemeshev, D.O. Methods of synthesis of powders of yttrium-aluminum granate for producing transparent. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2020, 34, 80-82.

12. Yagi, H.; Takaichi, K.; Ueda, K.I.; Yamasaki, Y.; Yanagitani, T.; Kaminskii, A.A. The physical properties of composite YAG ceramics. *Laser Physics-Lawrence*. 2005 15(9), 1338-1344.
13. Lu, J.; Prabhu, M.; Song, J.; Li, C.; Xu, J.; Ueda, K.; Yanagitani, T. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd: YAG ceramics. *Applied Physics B*. 2000, 71(4), 469-473.
14. Garanin, S.G.; Dmitryuk, A.V.; Zhilin, A.A.; Mikhailov, M.D.; Rukavishnikov, N.N. Laser ceramic. 1. Production methods. *Journal of Optical Technology*. 2010, 77(9), 52-68.
15. Salikhov, T.P.; Kan, V.S. Urazaeva, E.M.; Savatyugina, T.S. Arushanov, G.M.; Kan, S.N. The preparation of the fine crystalline yttrium-aluminum garnet in the solar furnaces. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017, (3), 144-147.
16. Neiman, A.Ya.; Tkachenko, E.V.; Kvichko, L.A.; Kotok, L.A. Conditions and macro-mechanism of solid-phase synthesis of yttrium aluminates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1980, 25(9), 2340-2345.
17. Valiev, D.; Han, T.; Vaganov, V.; Stepanov, S. The effect of Ce^{3+} concentration and heat treatment on the luminescence efficiency of YAG phosphor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018, 116, 1-6.
18. Fedorov, P.P.; Maslov, V.A.; Usachev, V.A.; Kononenko, N.E. Synthesis of laser ceramics based on nanodisperse powders of aluminotrium garnet $Y_3Al_5O_{12}$. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Instrument Engineering*. 2012, (8), 28-44.
19. Katelnikovas, A.; Barkauskas, J.; Ivanauskas, F.; Beganskiene, A.; Kareiva, A. Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: Evaluation of sol-gel process by mathematical regression model. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007, 41(3), 193-201.
20. Singlard, M.; Rémondière, F.; Oriol, S.; Fiore, G.; Vieille, B.; Vardelle, M.; Rossignol, S. Sol-gel synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG): effects of the precursor nature and concentration on the crystallization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018, 87(2), 496-503.
21. Li, X.; Liu, H.; Wang, J.Y.; Cui, H.M.; Han, F.; Zhang, X.D.; Boughton, R.I. Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method. *Materials Letters*. 2004, 58(19), 2377-2380.
22. Rahmani, M.; Mirzaee, O.; Tajally, M.; Loghman-Estarki, M.R. A comparative study of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano powders by different co-precipitation methods. *Ceramics International*. 2018, 44(9), 10035-10046.
23. Arabgari, S.; Malekfār, R.; Motamedi, K. Parameters effects on the surface morphology and structure of Nd: YAG nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Journal of Nanoparticle Research*. 2010, 13(2), 597-611.
24. Lyamina, G.; Il'ela, A.; Khasanov, O.; Petyukevich, M.; Vaitulevich, E. Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique. *AIP Conference Proceedings*. 2016, 1772 (1), 020011.
25. Il'ela, A.E. Razrabotka tehnologii polycheniya nanoporoshkov oksidov aluminia i zirconiya i materialov na ih osnove metodom raspilitelnoi usushki rastvorov i suspenzii [Development of technology for obtaining nanopowders of aluminum and zirconium oxides and materials based on them by spray drying of solutions and suspensions]: Ph. D. Thesis: spec. 05.17.11: thesis – 2020 (In Russian).
26. Suárez, M.; Fernández, A.; Menéndez, J. L.; Torrecillas, R. Production of dispersed nanometersized YAG powders from alkoxide, nitrate and chloride precursors and spark plasma sintering to transparency. *Journal of alloys and compounds*. 2010, 493(1-2), 391-395.
27. Peng, D.A.I.; Cheng, J.I.; Liming, S.H.; Qi, Q.I.; Guobiao, G.U.; Zhang, X.; Ningzhong, B. Photoluminescence properties of YAG: Ce^{3+} , Pr^{3+} nano-sized phosphors synthesized by a modified co-precipitation method. *Journal of Rare Earths*. 2017, 35(4), 341-346.

28. Li, X.; Liu, H.; Wang, J.; Zhang, X.; Cui, H. Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent. *Optical Materials*. 2004, 25(4), 407-412.
29. Liu, W.; Zhang, W.; Li, J.; Kou, H.; Shen, Y.; Wang, L.; Pan, Y. Influence of pH values on (Nd³⁺ Y): Al molar ratio of Nd: YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 503(2), 525-528.
30. Li, J.G.; Ikegami, T.; Lee, J.H.; Mori, T. Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant. *Journal of Materials Research*. 2000, 15(11), 2375-2386.
31. Gong, H.; Tang, D.Y.; Huang, H.; Ma, J. Agglomeration control of Nd: YAG nanoparticles via freeze drying for transparent Nd: YAG ceramics. *Journal of the American ceramic society*. 2009, 92(4), 812-817.
32. Li, J.; Pan, Y.; Qiu, F.; Wu, Y.; Liu, W.; Guo, J. Synthesis of nanosized Nd: YAG powders via gel combustion. *Ceramics international*. 2007, 33(6), 1047-1052.

Сведения об авторах:

Пайгин Владимир Денисович – научный сотрудник НОИЦ «Нanomатериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: vpaygin@mail.ru

Деулина Дарья Евгеньевна – студент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: ded5@tpu.ru

Илела Алфа Эдисон – канд. техн. наук, ассистент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: alfaedison@mail.ru

Лямина Галина Владимировна – канд. хим. наук, доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: lyamina@tpu.ru

Двилис Эдгар Сергеевич – д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник НОИЦ «Нanomатериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: dvilis@tpu.ru

Валиев Дамир Тагатович – доцент, канд. физ.-мат. наук, доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: gubinfc@tpu.ru

Степанов Сергей Александрович – канд. физ.-мат. наук, доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: stepanovsa@tpu.ru

Хасанов Олег Леонидович – профессор, д-р техн. наук, профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: khasanov@tpu.ru

Дитц Александр Андреевич – канд. техн. наук, доцент НОЦ Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: ditts@tpu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Paygin Vladimir D. – Researcher, Research center “Nanomaterials and Nanotechnologies”, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: vpaygin@mail.ru

Deulina Daria E. – Student, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: ded5@tpu.ru

Ilela Alfa E. – Ph.D., Assistant, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: alfaedison@mail.ru

Lyamina Galina V. – Ph.D., Associate professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: lyamina@tpu.ru

Dvilis Edgar S. – Ph.D., Senior researcher, Research center “Nanomaterials and Nanotechnologies”, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: dvilis@tpu.ru

Valiev Damir T. – Ph.D., Associate professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: rubinf@tpu.ru

Stepanov Sergei A. – Ph.D., Associate professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: stepanovsa@tpu.ru

Khasanov Oleg L. – Prof. Ph.D., Professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: khasanov@tpu.ru

Ditts Alexander Andreevich – Ph.D., Associate professor, Kizhner Research Center, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: ditts@tpu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 21.09.2022; принята к публикации 09.11.2022

The article was submitted 21.09.2022; accepted for publication 09.11.2022

Научная статья

УДК 543.423.1

doi: 10.17223/24135542/28/5

Химические ритмы концентрационных колебаний элементного состава живых организмов

**Владимир Ильич Отмахов¹, Юрий Сергеевич Саркисов²,
Анастасия Валерьевна Обухова³, Алёна Евгеньевна Янюк⁴,
Елена Васильевна Петрова⁵**

^{1, 3, 4, 5} *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия*

¹ *otmahov2004@mail.ru*

² *sarkisov@tsuab.ru*

³ *obukhovaa20101995@gmail.com*

⁴ *bloom201328@mail.ru*

⁵ *elena1207@sibmail.com*

Аннотация. Рассмотрены концентрационные колебания содержания химических элементов в живых объектах, отражающие периодичность свойств атомов с возрастанием их порядкового номера, согласно Периодическому закону Д.И. Менделеева. Использование Периодического закона в самых различных сферах науки и техники находит все более широкое применение. Особый интерес вызывает построение периодических зависимостей изменения тех или иных параметров исследуемых систем с возрастанием порядкового номера элемента, определяющего их устройство и организацию, а также прогнозирование на этой основе свойств и их поведения при взаимодействии с другими системами. Установление периодических закономерностей распределения химических элементов в живых организмах является наиболее актуальной задачей современной биологической науки. Объектами исследования в данной работе были волосы человека, волосяной покров животных, наземная часть растений, чешуя рыб и перья птиц. Отбор проб осуществлялся в районах Томской области. Исследования проводились в лаборатории «Мониторинга окружающей среды», входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИ ТГУ. Для проведения анализов использован спектрометр «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Установлены новые закономерности в распределении химических элементов в биологических системах. Показано, что периодические закономерности изменения химического состава живого мира в целом носят однотипный характер. Выделены три основных зоны химических ритмов распределения элементов для всех изученных живых объектов, в среднем ограниченных тем или иным S-элементом. Первая зона находится в диапазоне от водорода до кальция; вторая – от кальция до стронция, третья – от стронция до бария. При этом амплитуда концентрационных колебаний с увеличением порядкового номера элемента постоянно уменьшается по близкому к экспоненциальному

закону. Однако в третьей зоне наблюдается характерный провал, который, по-видимому, объясняется эколого-климатическими факторами среды обитания.

Ключевые слова: Периодический закон, живая материя, химические элементы, волосы человека, волосяной покров животных, поверхностный слой растений, плазменно-дуговой спектральный анализ, зольный остаток, среда обитания

Для цитирования: Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Обухова А.В., Янюк А.Е., Петрова Е.В. Химические ритмы концентрационных колебаний элементного состава живых организмов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 54–64. doi: 10.17223/24135542/28/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/28/5

Chemical variations of concentration fluctuations in the elemental composition of living organisms

**Vladimir I. Otmakhov¹, Yury S. Sarkisov², Anastasia V. Obukhova³,
Alena E. Yanyuk⁴, Elena V. Petrova⁵**

^{1, 3, 4, 5} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

² *Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia*

¹ *otmahov2004@mail.ru*

² *sarkisov@tsuab.ru*

³ *obukhovaa20101995@gmail.com*

⁴ *bloom201328@mail.ru*

⁵ *elena1207@sibmail.com*

Abstract. In this paper, concentration fluctuations in the content of chemical elements in living objects are considered. They describe the periodicity of the atoms' properties with an increase in their atomic number, according to the Periodic Law of D.I. Mendeleev. The use of the Periodic Law in various fields of science and technology is increasingly being used. The major interest is the construction of periodic dependences of changes in certain parameters of the systems under study with an increase in the atomic number of the element that determines their structure and organization, as well as the prediction on this basis of properties and their behavior when interacting with other systems. Establishing periodic patterns of distribution of chemical elements in living organisms is the most urgent task of modern biological science. The objects of study in this work were human hair, animal hair, the ground part of plants, fish scales and bird feathers. Sampling was carried out in the regions of the Tomsk region. The studies were carried out in the laboratory of "Environmental Monitoring", which is part of the Tomsk Regional Center for Collective Use of the National Research Tomsk State University. The analyzes were carried out using a Grand spectrometer with a multi-channel emission spectrum analyzer (MAES). New regularities in the distribution of chemical elements in biological systems have been established. It is shown that the periodic patterns of changes in the chemical composition of the living world as a whole are of the same type. Three main zones of chemical variations of the elements' distribution for all studied living objects are identified, on average, limited by one or another S-element. The first zone is in the range from hydrogen to calcium; the second zone

is from calcium to strontium, the third zone is from strontium to barium. In this case, the amplitude of concentration fluctuations with an increase in the atomic number of the element constantly decreases according to a close to exponential law. However, in the third zone, a characteristic dip is observed, which, apparently, is explained by ecological and climatic factors of the habitat.

Keywords: Periodic law, living matter, chemical elements, human hair, animal hair, surface layer of plants, plasma-arc spectral analysis, ash residue, habitat

For citation: Otmakhov, V.I., Sarkisov, Yu.S., Obukhova, A.V., Yanyuk, A.E., Petrova, E.V. Chemical variations of concentration fluctuations in the elemental composition of living organisms // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 28, 54–64. doi: 10.17223/24135542/28/5

Введение

С точки зрения физики и химии вся костная и живая материя состоит из атомов, систематизация которых отражена в таблице Д.И. Менделеева. Общий анализ позволил заключить, что элементный состав костной материи отличается большим многообразием в зависимости от природы и геологического происхождения пород, их содержащих. Элементный состав живых организмов, независимо от их происхождения, в принципе примерно одинаков, т.е. отличается единообразием. Все отличия элементного состава живых организмов в основном сводятся к количественным изменениям их содержания.

В настоящей работе предполагалось, что концентрационные колебания содержания химических элементов в живых объектах должны отражать периодичность свойств атомов с возрастанием их порядкового номера, согласно периодическому закону Д.И. Менделеева. Периодический закон не только стал ключом к познанию тайн атомов, но и открыл принципиально новые возможности для прогнозирования свойств живого вещества самого различного происхождения. На основе предложенной систематики химических элементов удастся предсказывать свойства как отдельных атомов, так и более сложных биологических структур, включая человека.

Безусловно, установление новых закономерностей распределения химических элементов в живых организмах имеет наивысшую актуальность, так как позволяет расширить представления о их роли в жизнедеятельности и эволюции как отдельных биологических объектов, так и био- и экосистем местного, регионального и планетарного масштабов.

В настоящей работе впервые выдвинута гипотеза о том, что в основе биологических ритмов функционирования живых существ лежат химические ритмы концентрационных колебаний содержания и распределения химических элементов в живых организмах.

Целью настоящей работы является установление закономерностей изменения периодических зависимостей распределения химических элементов в живых организмах представителей фауны и флоры Томской области РФ, включая человека.

Материалы и методика исследования

В настоящее время существуют различные способы обнаружения химических элементов и их распределения в живых организмах [1–3]. В аккредитованной лаборатории «Мониторинга окружающей среды» (аттестат аккредитации RA.RU.21BO08 от 16.11.2017), входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИ ТГУ, разработан способ определения элементного состава биологических объектов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии путем исследования их зольных остатков [3]. Для проведения анализов использован спектрометр «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) в комплексе с полихроматором «Роуланда» и генератором «Везувий-3» [4–7]. Данный спектральный комплекс зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 33011-06 и проходит ежегодную поверку (свидетельство о поверке № 55586/203 от 07.11.2018, действительно до 07.11.2019). Рабочий спектральный диапазон от 160 до 1 100 нм, с пределами спектрального разрешения от 0,005 до 0,3 нм, диапазоном определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов от 10^{-7} до 100%, пределом допускаемого значения среднего квадратического отклонения результатов определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 10% и пределом допускаемого значения систематической погрешности определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 20%.

При выполнении измерений использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37) (ГСО 8487–2003) со сроком действия 60 лет [8]. Для измерений массовой концентрации элементов в золе проб волос человека, шерсти животных и растений методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра концентрат пробы готовили следующим образом: навеску исследуемой пробы массой 1,0000–5,0000 г, взвешенную до четвертого знака, озоляли в муфельной печи при температуре 450–500°C в течение 2–3 ч, пока остатки проб не приобретали серый либо белый цвет. Чашку с зольным остатком охлаждали до температуры окружающей среды и взвешивали на аналитических весах. Затем полученный зольный остаток тщательно растирали в агатовой ступке в присутствии нескольких капель этилового спирта в течение 20–30 мин агатовым пестиком до однородной порошкообразной смеси и разбавляли графитовым порошком в 10 и 100 раз последовательно. Для анализа основных элементов использовали разбавление 1:100, для анализа примесей 1:10 [9–15].

Для регистрации спектров с помощью МАЭС использовали условия, обеспечивающие наибольшую чувствительность определений: сила тока 13 А; ширина щели 30 мкм; расстояние между электродами 0,003 м; диафрагма 0,005 м; накоплений – 160; длительность накоплений – 125 мс; полная экспозиция при регистрации спектров анализируемых проб и контрольных образцов 20 с. Для построения калибровочных графиков использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37) ГСО 8487–2003.

По градировочным графикам, построенным с помощью стандартных образцов в координатах $\lg I - \lg C$, экспериментально находили массовую концентрацию (мкг/г) определяемых элементов в трех холостых пробах ($C_{\text{хол}}$, мкг/г), а также в трех концентратах проб исследуемых объектов ($C_{\text{изм}}$, мкг/г). Окончательный расчет массовой концентрации в анализируемых пробах проводили по формуле:

$$C = \eta \frac{(C_{\text{изм}} - C_{\text{хол}})q}{Q}, \quad (1)$$

где $C_{\text{изм}}$ – массовая концентрация определяемого элемента в концентрате анализируемой пробы, мкг/г, $C_{\text{хол}}$ – массовая концентрация определяемого элемента в концентрате холостой пробы, мкг/г, q – масса концентрата, г, Q – масса пробы, г, η – коэффициент разбавления концентрата пробы графитом.

Выбор исследуемых элементов обусловлен их распространенностью и жизненной важностью для объектов живой природы. Каждый объект, представленный в работе, был проанализирован в условиях повторяемости не менее 5 раз.

Результаты исследования и их обсуждение

Зольные остатки всего живого на земле близки по химическому составу. Однако среди огромного многообразия живых существ всегда можно найти единые для всех общие характеристики (поля однообразий). Если считать, что многообразие – это проявление чего-либо единого по своей сущности в различных видах и формах, а однообразие – постоянное повторение одного и того же свойства, то наши исследования можно представить в следующем виде.

Анализ зольных остатков живых объектов Сибирского региона (Томской области) в пересчете на сухой остаток исследуемых систем представлен на рис. 1. Очевидно, что многообразие распределения концентрации элементов с увеличением их порядкового номера имеет свои закономерности в последовательном чередовании областей порядка и беспорядка, гармонии и дисгармонии в расположении атомов. При этом чередование таких областей прослеживается по периодам. Первый и второй периоды более или менее сохраняют относительный порядок атомов формирования каркаса, в третьем периоде наблюдается отклонение от порядка, в четвертом порядок возвращается, а в пятом периоде наблюдается наиболее полный беспорядок, переходящий в хаос.

Из всего многообразия представленных графических зависимостей (см. рис. 1) можно выделить экологические популяции и системы, приуроченные к конкретным биоценозам. На рис. 2 представлены результаты исследования зольных остатков волос женщин в пересчете на сухую массу; видно, что во всем диапазоне зависимостей логарифма концентрации от порядкового номера наблюдается относительный порядок с небольшими нарушениями для элементов третьего, пятого и шестого периодов. Для популяции

животных (рис. 3) чередование концентрационных колебаний сохраняется аналогичным базовому рис. 1. По рис. 4 можно сделать вывод о соответствии и синхронизации каркасных зависимостей кривых распределения в ряду жертва–хищник. Так, известно, что баклан питается треской. Следовательно, можно ожидать совпадения концентрационных кривых распределения химических элементов, что доказывают данные, приведенные на рис. 4. Для тяжелых металлов (см. рис. 1–4) наблюдается наибольший беспорядок в характере концентрационных кривых их распределения в живых организмах.

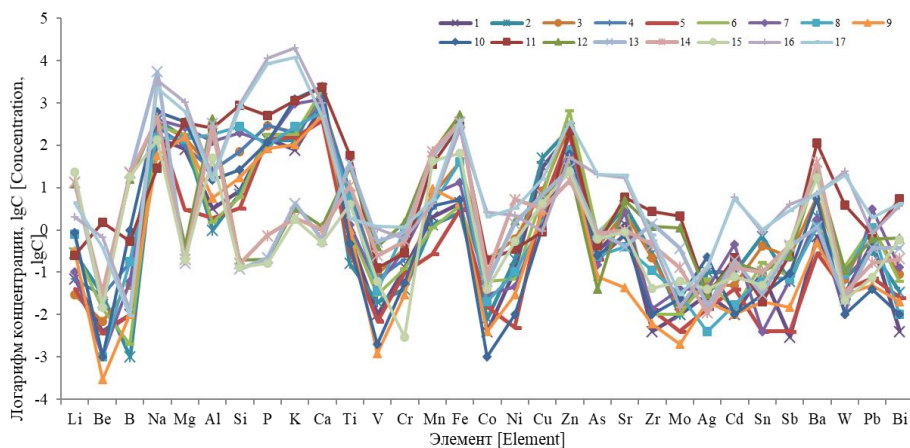


Рис. 1. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах: волос людей (1–6); волосяного покрова животных: 7 – лошади, 8 – быка, 9 – лося, 10 – телки; деревьев: 11 – березы; трав: 12 – мелисы, 13 – ромашки, 14 – листа эвкалипта, 15 – лабазника; рыб: 16 – трески; птиц: 17 – баклана

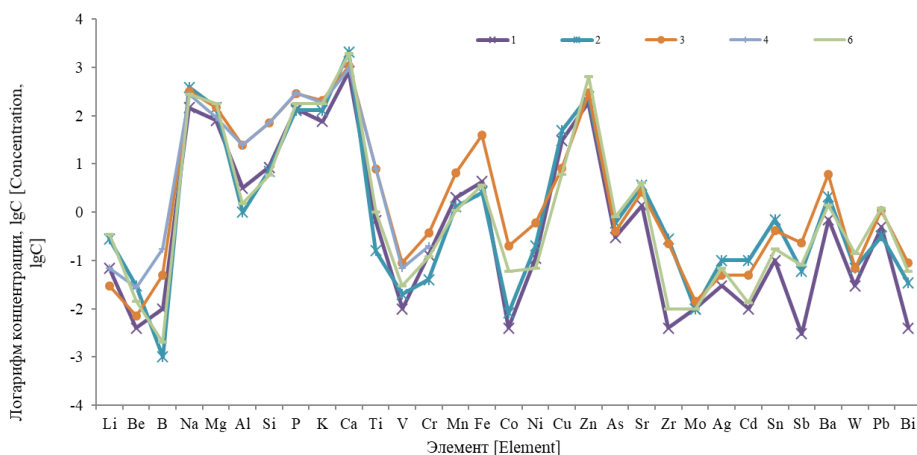


Рис. 2. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах женских волос (возраст 20–25 лет)

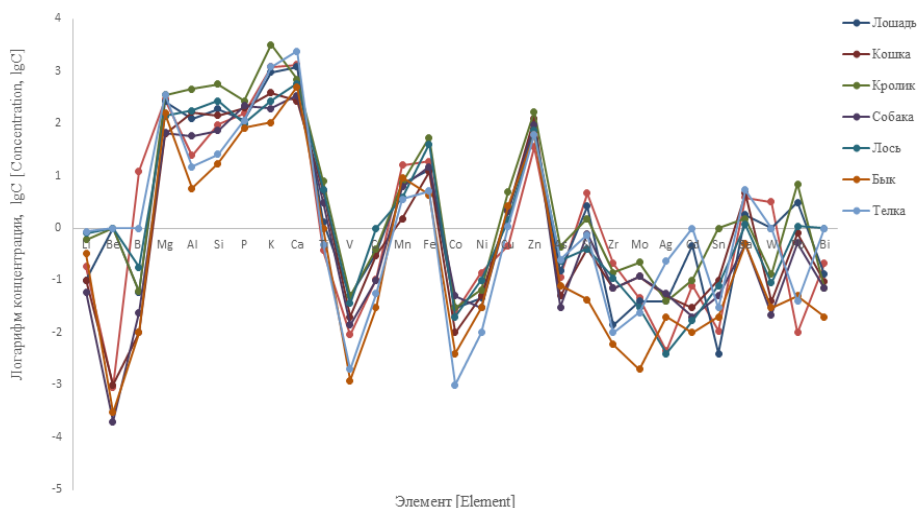


Рис. 3. Распределение логарифма концентрации химических элементов в шерсти животных

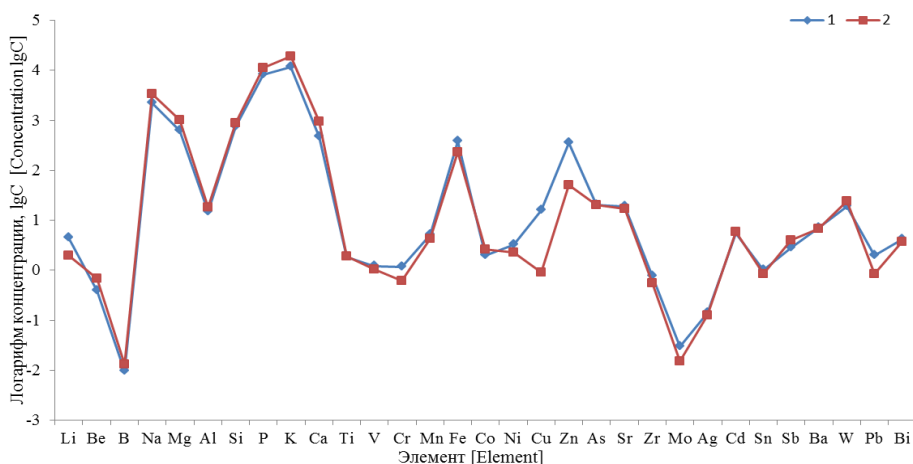


Рис. 4. Распределение логарифма концентрации химических элементов в мышечных тканях (1 – баклан, 2 – треска)

Интересно выделить три основных зоны химических ритмов распределения элементов для всех изученных живых объектов, в среднем ограниченных тем или иным S-элементом. Первая зона находится в диапазоне от водорода до кальция; вторая – от кальция до стронция, третья – от стронция до бария. При этом амплитуда концентрационных колебаний с увеличением порядкового номера элемента постоянно уменьшается по близкому к экспоненциальному закону. Однако в третьей зоне наблюдается характерный провал, который, по-видимому, объясняется эколого-климатическими факторами среды обитания.

На основании вышеизложенного, очевидно, можно предсказать поведение ритмов распределения химических элементов в следующей зоне, ограниченной S-элементами Ba и Ra, амплитуда концентрационных колебаний которых будет минимальной, а разброс в содержании элементов в разных живых организмах – максимальным из всех известных на сегодня. По-видимому, это можно объяснить самой высокой распространенностью S-элементов второй группы на земле.

Будущие исследования позволят доказать или опровергнуть выдвинутую гипотезу.

Заключение

Полученные в работе зависимости, по-видимому, носят неслучайный характер, они отражают глубокую взаимосвязь явлений, протекающих в природе на физическом, химическом и биологическом уровнях организации и функционирования живых объектов. В ближайшее время следует ожидать обнаружения и идентификации взаимосвязи химических ритмов с ритмами колебаний геомагнитных полей, солнечной и космической активности, происходящими в природе.

Список источников

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 114 с.
2. МУК 4.1.1482–03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : метод. указания. Москва : Федер. центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 56 с.
3. МУ ФР.1.31.2013.13831. Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016.
4. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе аналитических анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. № 83 (1). С. 15–20.
5. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 78 (1-2). С. 82–85.
6. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. № 9 (3). С. 245–249.
7. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В. Структурно-методическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 74 (8). С. 15–17.
8. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37. Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2003.
9. Отмахов В.И., Катаева Н.Г., Кускова И.С., Петрова Е.В. Элементный анализ волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью диагностики заболеваний // Химический анализ и медицина : сб. тезисов 1-й Всерос. конф. с междунар. участием, 9–12 ноября 2015, Москва. М. : КАСКОН, 2015. С. 134.

10. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Шилова И.В., Батанина А.А., Кускова И.С., Рабцевич Е.С. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 81 (1). С. 145–148.
11. Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. № 2. С. 35–44.
12. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 9. С. 50–59.
13. Кускова И.С. Оптимизация условий проведения элементного анализа биологических объектов методами дуговой и пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2017. 24 с.
14. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В., Шилова И.В., Гиндулина Т.М., Шелер Е.С., Бабенков Д.Е. Методика обнаружения и количественного определения макро- и микроэлементов в растительном сырье методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Химико-фармацевтический журнал. 2022. № 56 (2). С. 50–54.
15. Рабцевич Е.С. Аналитические подходы к определению элементного состава биологических объектов спектральными методами : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2021. 26 с.

References

1. Pypyshev A.A., Surikov V.T. Mass-spektrometriya s induktivno-svyazannoj plazmoj. Obrazovanie ionov [Mass spectrometry with inductively coupled plasma. Ion formation]. UB RAS: Yekaterinburg, 2006; 114 p. (In Russian)
2. MI 4.1.1482-03. Opredelenie himicheskikh elementov v biologicheskikh sredah i preparatah metodami atomno-emissionnoj spektroskopii s induktivno-svyazannoj plazmoj i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoj: Metodicheskie ukazaniya. [Definition of chemical elements in biological environments and medicines by methods of atomic and mass spectroscopy with the inductive and connected plasma and mass spectrometry with the inductive and connected plasma: Methodical instructions] Federal Center for State Sanitary and Epidemiological Surveillance of the Russian Ministry of Health: Moscow, 2003; 56 p. (In Russian)
3. MI FR.1.31.2013.13831 Metodika (metod) izmerenij massovoj koncentracii elementov v probah volos metodom atomno-emissionnogo analiza s dugovym возбуждением спектра. Svidetelstvo ob attestacii metodiki (metoda) izmerenij №08-47/380.01.00143-2013.2016. [Technique (method) of measurements of mass concentration of elements in tests of hair by method of the atomic and mass analysis with arc excitement of a range. Certificate on certification of a technique (method) of measurements № 08-47/380.01.00143-2013.2016] (In Russian)
4. Labusov V.A., Garanin V.G., Zarubin I.A. Novye spektralnye komplekсы na osnove analiticheskikh analizatorov MAES [New spectral systems based on MAES analyzers]. Factory laboratory. Material diagnostics. 2017, 83 (1), 15–20. (In Russian)
5. Otmahov V.I., Petrova E.V. Optimizatsiya uslovij provedeniya atomno-emissionnogo spektralnogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoj osnove [Optimization of conditions for atomic emission spectral analysis of graphite-based powder samples of complex composition]. Factory laboratory. Material diagnostics. 2012, 78(1–2), 82–85. (In Russian)
6. Otmahov V.I. Metodologicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-emissionnogo analiza razlichnykh objektov [Methodological features of creation of atomic emission techniques for various objects]. Analytics and control. 2005, 9(3), 245–249. (In Russian)

7. Otmahov V.I., Petrova E.V., Varlamova N.V. Strukturno-metodicheskaya skhema sozdaniya metodik analiza oksidnykh materialov s primeneniem metoda atomno-emissionnoy spektroskopii [Structural-methodical scheme of creation of methods of analysis of oxide materials using the method of atomic-emission spectroscopy]. Factory laboratory. Material diagnostics. 2008, 74(8), 15–17. (In Russian)
8. SRM 8487-2003, Standartnye obrazcy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesej. Komplekt SOG-37 [Standard examples of structure of a graphite collector of microimpurity. SOG-37 set]. USTU-UPI: Yekaterinburg, 2003. (In Russian)
9. Otmahov V.I., Kataeva N.G., Kuskova I.S., Petrova E.V. Elementnyj analiz volos metodom dugovoj atomno-emissionnoy spektroskopii s celyu diagnostiki zabolevanij. [The elemental analysis of hair by method of arc atomic and issue spectroscopy for the purpose of diagnosis of diseases]. Chemical Analysis and Medicine: Collection of Abstracts of the 1st All-Russian Conference with International Participation. 2015, 134. (In Russian)
10. Otmahov V.I., Petrova E.V., SHilova I.V., Batanina A.A., Kuskova I.S., Rabceovich E.S. Dugovoj atomno-emissionnyj spektralnyj analiz lekarstvennykh rastenij [Arcatomic-emission analysis of medicinal herbs]. Factory laboratory. Material diagnostics. 2015, 81(1), 145–148. (In Russian)
11. Otmahov V.I., Kuskova I.S., Petrova E.V., Krasnov E.A., Zamoshchina T.A., Reshetov YA.E., Rabceovich E.S., Babenkov D.E. Analiticheskoe soprovozhdenie polucheniya litijsoedержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия [Analytical support to obtain lithium-containing plant extracts of the rhythm-modulating action]. Vestnik of Tomsk State University. Chemistry. 2016, 2, 35–44. (In Russian)
12. Otmahov V.I., Obuhova A.V., Ondar S.A., Petrova E.V. Opredelenie elementnogo statusa cheloveka s celyu ocenki ekologicheskoy bezopasnosti regionov [Determining people's element status to assess the ecological safety of regions]. Vestnik of Tomsk State University. Chemistry. 2017, 9, 50–59. (In Russian)
13. Kuskova I.S. Optimizaciya uslovij provedeniya elementnogo analiza biologicheskikh objektov metodami dugovoj i plamennoj atomno-emissionnoy spektrometrii: avtoref. dis. ... kand. him. nauk. [Optimization of conditions of carrying out element analysis of biological objects by methods of arc and arc atomic and issue spectrometry] [Cand Sci. Dissertation Abstract, Chemistry]. National Research Tomsk State University: Tomsk, 2017; 24 p. (In Russian)
14. Otmahov V.I., Rabceovich E.S., Petrova E.V., SHilova I.V., Gindulina T.M., SHEleg E.S., Babenkov D.E. Metodika obnaruzheniya i kolichestvennogo opredeleniya makro- i mikroelementov v rastitel'nom syr'e metodom dugovoj atomno-emissionnoy spektroskopii s mnogokanalnym analizatorom emissionnykh spektrov [New method for detection and quantitative determination of macro elements and trace elements in plant raw material by the arc atomic-emission spectroscopy with multichannel analyzer]. Chemical Pharmaceutical Journal. 2022, 56(2), 50–54. (In Russian)
15. Rabceovich E.S. Analiticheskie podhody k opredeleniyu elementnogo sostava biologicheskikh objektov spektralnymi metodami: avtoref. dis. ... kand. him. nauk. [Analytical approaches to determining the elemental composition of biological objects by spectral methods] [Cand Sci. Dissertation Abstract, Chemistry]. National Research Tomsk State University: Tomsk, 2021; 26 p. (In Russian)

Сведения об авторах:

Отмахов Владимир Ильич – д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: otmahov2004@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич – д-р техн. наук, профессор кафедры химии общего образования факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Обухова Анастасия Валерьевна – аспирант химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: obukhovaa20101995@gmail.com

Янюк Алёна Евгеньевна – бакалавр кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: bloom201328@mail.ru

Петрова Елена Васильевна – канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: elena1207@sibmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Otmakhov Vladimir Ilyich – PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: otmahov2004@mail.ru

Sarkisov Yury Sergeevich – PhD, Professor, Department of Chemistry, Faculty of General Education, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Obukhova Anastasia Valerievna – postgraduate student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: obukhovaa20101995@gmail.com

Yanyuk Alena Evgenievna – Bachelor of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: bloom201328@mail.ru

Petrova Elena Vasilievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: elena1207@sibmail.com

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 04.09.2022; принята к публикации 09.11.2022
The article was submitted 04.09.2022; accepted for publication 09.11.2022*

Научная статья

УДК 581:53

doi: 10.17223/24135542/28/6

Влияние барьерного разряда на энергию прорастания и всхожесть семян хлопчатника

**Тоир Абдулло Ходжазода¹, Ирина Александровна Курзина²,
Сергей Владимирович Кудряшов³, Андрей Юрьевич Рябов⁴,
Дарья Николаевна Лыткина⁵, Махина Имомалиевна Солихова⁶,
Абдулло Тоирович Ходжаев⁷**

¹ *Российско-таджикский славянский университет, Душанбе, Таджикистан*

^{2, 5, 6, 7} *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

^{3, 4} *Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

¹ *toir.Khodzhaiev.62@gmail.com*

² *kurzina99@mail.ru*

³ *s.v.kudrjashov@gmail.com*

⁴ *andrey@ipc.tsc.ru*

⁵ *darya-lytkina@yandex.ru*

⁶ *solihovamahina@gmail.com*

⁷ *abdullo1997asa@gmail.com*

Аннотация. Представлена обработка семян хлопчатника барьерным разрядом в атмосферном воздухе при 25°C в течение 20 с. Облучение растений атмосферной плазмой влияет на стимуляцию роста, энергию прорастания, всхожесть и, как следствие, на увеличение объемов производства хлопка-сырца и качество семян.

Рассмотрены параметры влияния энергетических разрядов на энергию прорастания и всхожесть хлопчатника. Одним из важнейших параметров плазмы является время обработки живых тканей, которое следует тщательно выбирать для оптимизации эффективности. Результаты исследований показали, что обработка плазмой мало влияет на скорость прорастания, но приводит к улучшению всхожести семян. В процессе исследования выяснено, что под воздействием электрического разряда внутри клетки происходит обмен веществ посредством перехода ионов через мембрану клетки без затрат энергии. В момент воздействия электрическим полем внутри семени происходит перераспределение электрических зарядов, что, в свою очередь, несколько изменяет ход физико-химических процессов, влияющих на последующий рост и развитие растений. Белки являются участниками метаболических процессов; таким образом, обработка воздействовала на свойства белков. Полученные результаты показали, что барьерный разряд дает положительный эффект, который приводит к изменению функциональной N–H-группы. Методом инфракрасной спектроскопии определено, что облучение приводит к смещению полос поглощения за счет изменения массы ядер атомов. Доказано, что обработка семян хлопчатника с помощью барьерного разряда приводит к увеличению энергии прорастания и всхожести.

Ключевые слова: семена, хлопчатник, энергия прорастания, всхожесть, барьерный разряд

Для цитирования: Ходжазода Т.А., Курзина И.А., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Лыткина Д.Н., Солихова М.И., Ходжаев А.Т. Влияние барьерного разряда на энергию прорастания и всхожесть семян хлопчатника // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 65–75. doi: 10.17223/24135542/28/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/28/6

Influence of a barrier discharge on the energy of germination and germination of cotton seeds

**Toir A. Khojazoda¹, Irina A. Kurzina², Sergey V Kudryashov³,
Andrey Yu. Ryabov⁴, Daria N. Lytkina⁵, Makhina I. Solikhova⁶,
Abdullo T. Khodzhaev⁷**

¹ *Russian-Tajik Slavonic University, Dushanbe, Tajikistan*

^{2, 5, 6, 7} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

^{3, 4} *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

¹ *toir.Khodzhaev.62@gmail.com*

² *kurzina99@mail.ru*

³ *s.v.kudryashov@gmail.com*

⁴ *andrey@ipc.tsc.ru*

⁵ *darya-lytkina@yandex.ru*

⁶ *solihovamahina@gmail.com*

⁷ *abdullo1997asa@gmail.com*

Abstract. This study presents the treatment of cotton seeds with a barrier discharge in atmospheric air at 25°C for 20 seconds. Irradiation of plants with atmospheric plasma affects the stimulation of growth, germination energy, and as a result, an increase in the production of raw cotton and the quality of seeds. In this article, the parameters of the influence, in particular of energy discharges on the germination energy and the germination of cotton will be considered. One of the most important parameters of plasma is the processing time of living tissues, which must be carefully chosen to optimize efficiency. The results of the studies have shown that plasma treatment has little effect on the germination energy rate, but leads to an improvement in seed germination. During the study, it was found that under the influence of an electric discharge inside the cell, metabolism occurs by the passage of ions through the cell membrane without energy consumption. At present, exposure to an electric field inside the seed is a redistribution of electric charges, which, in turn, somewhat changes the course of physico-chemical processes that affect the further growth and development of plants. Proteins participate in metabolic processes, thus, the treatment affected the properties of proteins. The results obtained showed that the barrier discharge has a positive effect, which leads to a modification of the functional group N-H. It was determined by infrared spectrometry that the irradiation leads to a shift in the absorption bands due to a change in the mass of the atomic nuclei. It has been proven that the treatment of cotton seeds with a barrier discharge leads to an increase in germination energy and germination.

Keywords: seeds, cotton, germination, barrier discharge

For citation: Khojazoda, T.A., Kurzina, I.A., Ryabov, A.Y., Kudryashov, S.V., Lytkina, D.N., Solikhova, M.I., Khodzhaev, A.T. Influence of a barrier discharge on

the energy of germination and germination of cotton seeds // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 28, 65–75. doi: 10.17223/24135542/28/6

Введение

Хлопководством занимаются более 70 стран мира, основными из которых являются США, Китай, Индия, Пакистан и страны СНГ, в том числе Кыргызстан, Узбекистан, Таджикистан [1]. Хлопчатник возделывают в тропической и субтропической зонах. Посевные площади его в мире составляют около 32 млн га [2]. Хлопок является одним из самых важных и старейших растений, используемых для производства технического волокна, масла, и одной из самых трудоемких сельскохозяйственных культур Таджикистана. Основным сельскохозяйственным сектором республики считается хлопководство. Цена на хлопок, один из стратегических товаров Таджикистана, постоянно растет. Из него делают не только ткани, но и бумагу для денег, порох, мыло, глицерин и стеарин, а в животноводстве жмых хлопка используется в качестве корма для скота [3]. Одна из основных целей нашего эксперимента – ускорение прорастания семян в полевых условиях, так как весной, во время посева хлопчатника, количество дождей увеличивается, что влияет на механический состав почвы. Почва становится более плотной и покрывается коркой, которая препятствует прорастанию.

Одной из тенденций последних десятилетий стало изучение возможности использования различных физических факторов на биологические объекты, в том числе сельскохозяйственные культуры, для стимуляции энергии прорастания и всхожести, а в открытом грунте – для роста и развития растений, повышения продуктивности.

Физические методы повышения энергии прорастания и всхожести основываются на использовании различных физических воздействий, таких как электрические токи, электрический разряд, магнитные и электромагнитные поля, оптическое и лазерное излучение, звуковое и ультразвуковое воздействие, холодная плазма, ионизирующая радиация. Чувствительность растений к физическим факторам связана с тем, что на протяжении всей истории существования и эволюции растений физические поля остаются естественными компонентами окружающей среды [4, 5]. В данной работе будут рассмотрены параметры влияния энергетических разрядов на энергию прорастания и всхожесть хлопчатника.

Нами исследовано состояние семян хлопчатника после обработки барьерным разрядом в атмосферном воздухе в течение 20 с. Барьерный разряд – это газовый разряд, который происходит в зазоре между электродами, как минимум один из которых имеет диэлектрическое покрытие. Такие разряды традиционно применяются для различных целей, причем, как правило, их разрядные системы имеют плоскопараллельную электродную конфигурацию. При достаточно узком межэлектродном зазоре (миллиметры) распределение электрического поля в области разряда можно считать однородным,

так что данный вид барьерного разряда является симметричным, он хорошо изучен [6]. Барьерные разряды (БР), протекание тока в которых ограничено по крайней мере одним слоем диэлектрика, а характерные размеры электродов существенно превышают величину межэлектродного промежутка, обеспечивают получение неравновесной плазмы в газах при атмосферном давлении и могут быть использованы в сельском хозяйстве для облучения растений с целью стимуляции роста, энергии прорастания и всхожести [7].

Один из важнейших параметров плазмы – время обработки живых тканей, которое следует тщательно выбирать для оптимизации эффективности результата. Влияние обработки плазмой на показатели роста сильно различается в разных исследованиях [Там же]. Результаты показали, что обработка плазмой мало влияет на скорость прорастания, но способствует улучшению всхожести [8]. В процессе исследования было выяснено, что под влиянием электрического тока внутри клетки происходит обмен веществ посредством перехода ионов через мембрану клетки без затрат энергии [3]. В момент воздействия электрическим полем внутри семени происходит перераспределение электрических зарядов, что, в свою очередь, несколько изменяет ход физико-химических процессов, влияющих на последующий рост и развитие растений [9].

Плазма, генерируемая диэлектрическим барьерным разрядом, является возможным экологически дружелюбным методом для предпосевной обработки с целью улучшения качества семян и повышения интенсивности морфогенеза, продуктивности растений [10, 11]. Показано, что предпосевная обработка семян при применении метода электрического разряда влияла на некоторые виды семян сельскохозяйственных растений, в том числе семена хлопчатника. Химические, биологические и физическое способы предпосевной обработки семян хлопчатника стимулируют его рост, развитие, сокращают сроки созревания, повышают урожайность и устойчивость к болезням. Предпосевная обработка семян также положительно влияет на влажность хлопка-сырца [12].

Методы

В качестве объекта исследования были использованы семена хлопчатника сорта «Флора». Эксперименты проводились в лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 21820.4–76. Для эксперимента семена обработаны с помощью барьерного разряда в атмосфере воздуха в течение 20 с в Институте химии нефти СО РАН (Томск, Россия). Обработка семян хлопчатника с помощью барьерного разряда осуществлялось на экспериментальной высоковольтной установке, включающей в себя плазмохимический реактор с газовой системой подачи воздуха и высоковольтным генератором с блоком снятия вольт-кулоновских характеристик разряда (рис. 1).

Плазмохимический реактор представляет собой планарную конструкцию с одним диэлектрическим барьером (стеклотекстолит толщиной 1 мм). Зазор в разрядной зоне составляет около 3 мм, площадь разрядной зоны

равна 48 см^2 . Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 14 кВ , частота их повторения – $2\,000 \text{ Гц}$. Активная мощность разряда составляла $\sim 5,7 \text{ Вт}$, объемный расход воздуха через реактор – $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, время воздействия плазмы разряда на семена не превышало 20 с .

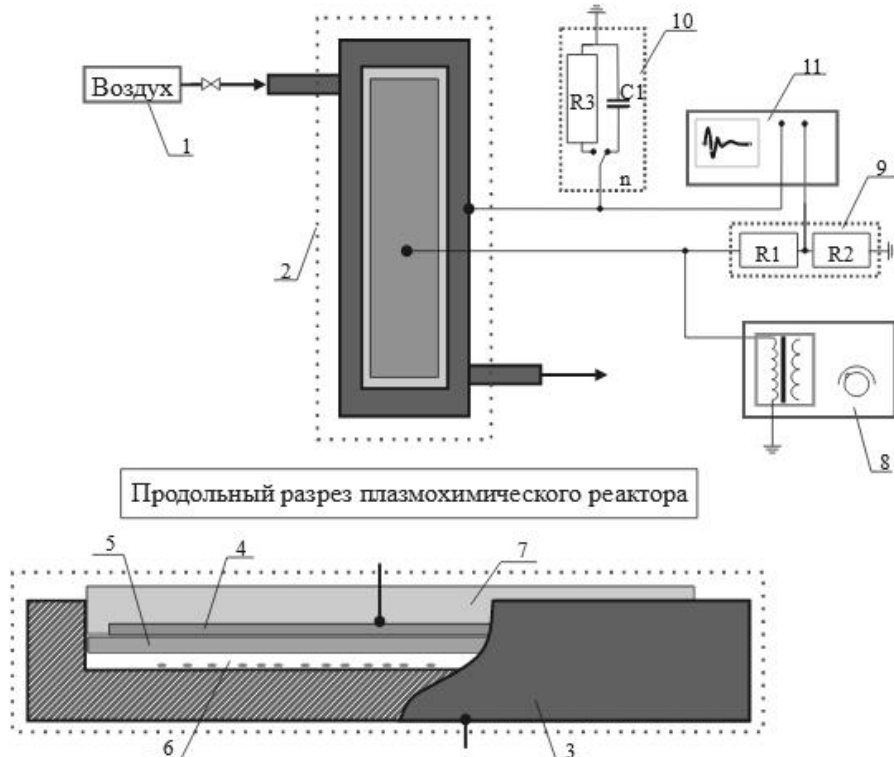


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки и продольного сечения реактора:

1 – поток воздуха, 2 – плазмохимический реактор (вид сверху), 3 – основание реактора – заземленный электрод, 4 – высоковольтный электрод, 5 – диэлектрический барьер, 6 – разрядный промежуток, 7 – уплотнитель, 8 – высоковольтный генератор, 9 – делитель напряжения ($R1 = 1 \text{ МОм}$, $R2 = 1 \text{ кОм}$), 10 – емкостной ($C = 300 \text{ нФ}$) и токовый ($R3 = 1 \text{ Ом}$) шунты, 11 – цифровой осциллограф

Эксперименты проводились на трех параллельных образцах, которые состояли из 100 семян. Посев каждого образца проводился в отдельную пластиковую чашку с увлажненным обеззараженным песком; согласно ГОСТ 21820.4–76 песок просеивали через сито $d = 1,0\text{--}0,5 \text{ мм}$, промывали до прозрачности промывных вод, высушивали и прокаливали в течение 50 мин при температуре 250°C . На слой песка 20 мм помещали семена и покрывали сверху 10 мм песка. Для дезинфекции термостат обрабатывали 95% -ным раствором этилового спирта, закрывали на 2 ч и далее проветривали 4 ч . для удаления паров этанола [13]. После посадки пластиковые

чашки поместили в термостат при температуре 25°C с ежедневным увлажнением песка. До и после обработки барьерным разрядом были зарегистрированы инфракрасные спектры семян при помощи ИК-спектрофотометра IRTracer-100 (Shimadzu) с приставкой НПВО; образцы измельчали при помощи фарфоровой ступки, и порошки исследовали на приставках для получения спектра «Флора».

Результаты

В данном исследовании изучалась возможность применения ИК-спектроскопии для идентификации семян хлопчатника. Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проведена идентификация изучаемого сорта [14]. Для ИК-спектров семян хлопчатника было характерно наличие специфических полос поглощения в некоторых областях спектра: 1 200–900 см⁻¹ и 3 400–3 200 см⁻¹. Из литературных источников известно, что для поддержания жизненных процессов в любой клетке семян необходимо непрерывное поступление в нее солей, воды, сахара и других низкомолекулярных соединений, в том числе азотной, карбоксильной, карбонильной и гидроксильной групп. Согласно выдвинутой научной гипотезе, с помощью ИК-Фурье НПВО можно получить индивидуальные спектры и определить степени интенсивности полос поглощения для образца [15].

Установлена принципиальная возможность использования обработки сельскохозяйственных культур, в частности хлопчатника сорта «Флора», электрическим разрядом с целью стимулирования энергии прорастания, всхожести и выживаемости хлопчатника. При облучении сухих семян возникают долго живущие радикалы белка, не исчезающие некоторое время и играющие важную роль в процессах жизнедеятельности семени. Целью исследования являлось выяснение влияния электрического разряда на развитие сельскохозяйственных культур [5]. Эксперименты проводились в научной лаборатории фотоники и нелинейной спектроскопии Российско-таджикского славянского университета, для эксперимента были использованы семена хлопчатника сорта «Флора».

Первые проростки в контрольных и обработанных образцах появились на вторые сутки после закладки. Несмотря на то, что всходов в контрольных образцах первоначально были больше по сравнению с обработанными, но в последующие дни наблюдалось увеличение количества всходов в обработанных образцах по сравнению с контрольными, а общая всхожесть по сравнению с контрольными увеличилась на 37,2%. Как видно из таблицы, начиная с третьих суток наблюдается увеличение количества всходов у обработанных по сравнению с контрольными образцами. Так, на вторые сутки энергия прорастания обработанных семян по сравнению с контрольными уменьшалось, на третьи сутки наблюдалось увеличение энергии прорастания на 2,7%, на четвертые сутки – на 59,6%, а на пятые сутки – на 122,2%. Таким образом, экспериментальные результаты показали, что под воздей-

ствием барьерного электрического разряда наблюдается увеличение количества первых всходов и общей всхожести [13, 16].

Результаты эксперимента до и после обработки

Вариант	Повторность	Появление всходов, сутки				Всхожесть, шт.	Не проросшие семена, шт.	Загнившие семена, шт.
		2	3	4	5			
Вариант Контроль	1	7	28	22	7	64	31	5
	2	0	26	25	10	61	33	6
	3	5	22	20	10	57	35	8
	Среднее значение	4	25,3	22,3	9	60,7	33	6,3
Вариант Обработанный	1	1	31	41	13	86	10	4
	2	0	28	34	23	87	9	4
	3	2	19	32	24	77	13	10
	Среднее значение	1	26	35,6	20	83,3	10,7	6
Соотношение к контрольным образцам, %		–75	2,7	59,6	122,2	37,2	–	–

Анализ спектров обнаружил небольшое смещение в нескольких областях (рис. 2).

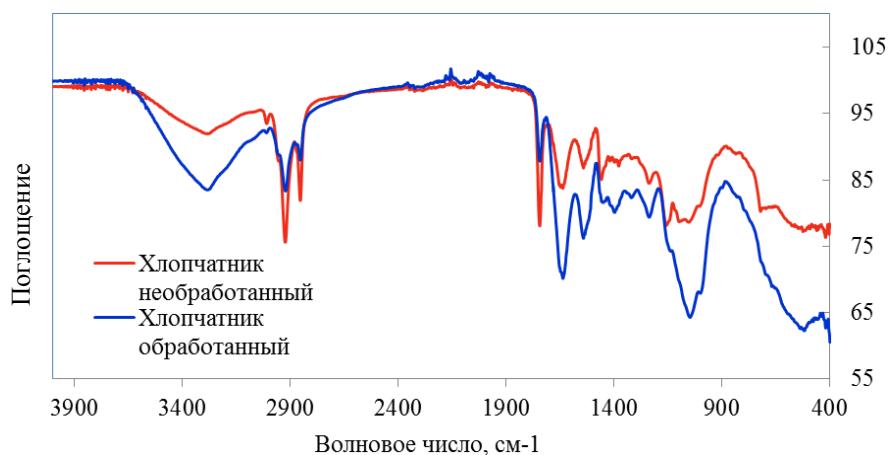


Рис. 2. ИК спектры поглощения N–H-группы

Для исследуемых семян в ИК-спектре имеются сходные области полос поглощения по положению, но различающиеся своей интенсивностью. Происходило небольшое смещение для связи N–H. Максимальные пики поглощения выявлены в диапазоне частот 3 400–3 200 см⁻¹. Данные пики могут быть обусловлены валентными колебаниями, связанными с группой N–H [15]. Также выявлены полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям, в области частот 1 200–900 см⁻¹.

Заключение

Определено влияние обработки семян хлопчатника сорта «Флора» барьерным разрядом на изменение скорости и энергии прорастания и всхожести при посеве в открытый грунт. Полученные результаты показали, что электрический разряд дает положительный эффект, приводит к увеличению энергии прорастания и всхожести в лабораторных условиях на 37,2%. Влияния на скорость прорастания семян не обнаружено.

Список источников

1. Ажиметова Г.Н. Мировой опыт и обзор развития хлопководство в Казахстане // Современные проблемы науки и образования. 2011. № 1. С. 53–58.
2. Кайсанова Г.Б. Эффективность органического гуминового удобрения при возделывании хлопчатника на орошаемых сероземно-луговых почвах // Вопросы современной науки / под ред. Н.Р. Красовской. М. : Интернаука, 2021, Т. 64. С. 6–7.
3. Мубинова Э.С., Котова И.В. Воздействие электрического тока на растительные клетки // Юный ученый. 2020. № 2 (32). С. 57–59.
4. Стацюк Н.В. Повышение ресурсного потенциала картофеля путем обработки семенного материала импульсным низкочастотным электрическим полем : дис. ... канд. биол. наук. Владикавказ, 2016. 135 с.
5. Воробьев В.А., Иванов Ю.Г. Влияние электрического тока на развитие растений // Вестник федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет имени В.П. Горячкина». 2017. № 4 (80). С. 23–27.
6. Коренюгин Д.Г., Марциновский А.М. Асимметричный барьерный разряд в пульсирующем режиме // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. № 11. С. 73–83.
7. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Бишкек : Изд-во КРСУ, 2009. 152 с.
8. Heping L., Jing L., Xiting Z., Liyan W., Chuan F., Nan S., Chong Z., Yan X., Meng L., Mingjun L., Xinhui X. Applications of cold atmospheric plasmas (CAPs) in agriculture: a brief review and the novel development of a radio-frequency CAP jet generator for plant mutation // Plasma Science and Technology. 2022. Vol. 24 (9). doi: 10.1088/2058-6272/ac67be
9. Электрофизические способы предпосевной обработки семян зерновых культур // Светич : информационное агентство. 2019. 16 сент. URL: <http://svetich.info/publikacii/mechanizator/yelektrofizicheskie-sposoby-predposevnoi.html> (дата обращения: 01.11.2022).
10. Яркова Н.Н., Федорова В.М. Семеноведение сельскохозяйственных растений. Пермь : Прокрост, 2016. 116 с.
11. Расулова К.М., Аязаманова С.Ш., Алимова М.Т., Набиева И.А. Влияние предпосевной обработки семян хлопчатника на качественные показатели хлопкового волокна // Вестник науки. 2022. Т. 4, № 6 (51). С. 227–242.
12. Пирахунова Ф.Н., Абзалов А.А. Закономерности взаимосвязи содержания микроэлементов с плодообразованием и опадением плодоорганов хлопчатника // Научное обозрение. Биологические науки. 2017. № 3. С. 93–98.
13. Ходжазода Т.А., Муллоев Н.У. Механизм влияния тепловых нейтронов на свойства семян хлопчатника по данным ИК-спектроскопии. URL: <https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/249447/1/97.pdf> (дата обращения: 01.11.2022).

14. Тринеева О.В., Рудая М.А., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации сорта (*hippocrepis emerus* L.) // Химия растительного сырья. 2019. № 1. С. 301–308.
15. Тринеева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А., Сливкин А.И. Применение ИК-спектроскопии в анализе лекарственного растительного сырья // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2018. № 4. С. 187–194.

References

1. Azhimetova G.N. Mirovoj opyt i obzor razvitiya hlopkovodstvo v Kazahstane [World experience and review of cotton growing development in Kazakhstan] // Contemporary Problems of Science and Education. 2011. No. 1. pp. 53–58. In Russian.
2. Kaisanova G.B. Effektivnost organicheskogo guminovogo udobreniya pri vozdeystvii hlopkachnika na oroshaemykh serozemno-lugovykh pochvah [Efficiency of organic humic fertilizer when cultivating cotton plant on irrigated sierozemic meadow soils] // Issues of Contemporary Science / ed. by N.R. Krasovskaya. M.: Internauka, 2021, Vol. 64. pp. 6–7. In Russian.
3. Mubanova E.S., Kotova I.V. Vozdeystvie elektricheskogo toka na rastitelnye kletki [Influence of electric current on plant cells] // Young Scientist. 2020. No. 2 (32). pp. 57–59. In Russian.
4. Statsyuk N.V. Povyshenie resursnogo potentsiala kartofelya putem obrabotki semennogo materiala impulsnym nizkочастотным elektricheskim polem [Increasing resource potential of potatoes by treating seeds with pulsed low-frequency electric field]: thes. of Cand. Sc. Biology. Vladikavkaz, 2016. p. 135. In Russian.
5. Vorobiov V.A., Ivanov Yu.G. Vliyanie elektricheskogo toka na razvitiya rastenij [Influence of electric current on plant development] // Bulletin of Federal State Educational Institution of Higher Professional Education “V.P. Goryachkin Moscow State Agri-Engineering University”. 2017. No. 4 (80). pp. 23–27.
6. Korenyugin D.G., Martynovskiy A.M. Asimmetrichnyj barjernyj razryad v pulsiruyushchem rezhime [Asymmetric barrier discharge in pulsating mode] // Scientific and Technical Reports of SPbSPU. Physical and Mathematical Sciences. 2018. No. 11. pp. 73–83. In Russian.
7. Avtaeva S.V. Barjernyj razryad. Issledovanie i primenenie [Barrier discharge. Research and application]. Bishkek: KRSU Publishing House, 2009. p. 152. In Russian.
8. Heping L., Jing L., Xiting Z., Liyan W., Chuan F., Nan S., Chong Z., Yan X., Meng L., Mingjun L., Xinhui X. Applications of cold atmospheric plasmas (CAPs) in agriculture: a brief review and the novel development of a radio-frequency CAP jet generator for plant mutation // Plasma Science and Technology. 2022. Vol. 24 (9). doi: 10.1088/2058-6272/ac67be
9. Elektrofizicheskie sposoby predposevnoj obrabotki semyan zernovykh kultur [Electrophysical techniques of pre-sowing seed treatment of grain crops] // Svetich: News Agency. 2019. September 16. URL: http://svetich.info/publikacii/mechanizator/yelektrofizicheskie_sposoby_predposevnoi.html (date of request 01.11.2022). In Russian.
10. Yarkova N.N., Fedorova V.M. Seed studies of crop plants. Perm: Prokrost, 2016. p. 116.
11. Rasulova K.M., Azamzhonova S.Sh., Alimova M.T., Nabieva I.A. Vliyanie predposevnoj obrabotki semyan hlopkachnika na kachestvennye pokazateli hlopkovogo volokna [Influence of pre-sowing treatment of cotton seeds on the quality indicators of cotton fibers] // Bulletin of Science. 2022. Vol. 4, No. 6 (51). pp. 227–242. In Russian.
12. Pirakhunova F.N., Abzalov A.A. Zakonomernosti vzaimosvyazi sodержaniya mikroelementov s plodoobrazovaniem i opadeniem plodoorganov hlopkachnika [Regularities of interrelation between content of microelements, fruit formation and drop of cotton fruit organs] // Scientific Review. Biological Sciences. 2017. No. 3. pp. 93–98. In Russian.

13. Khodzazoda T.A., Mulloev N.U. Mehanizm vliyaniya teplovyh nejtronov na svoystva semyan hlochatnika po dannym IK-spektroskopii [Mechanism of influence of thermal neutrons on properties of cotton seeds according to IR-spectroscopy data. Barrier discharge influence on germinating energy and germination capacity]. URL: <https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/249447/1/97.pdf> (date of request 01.11.2022). In Russian.
14. Trineeva O.V., Rudaya M.A., Safonova E.F., Slivkin A.I. Izucheniya vozmozhnosti primeneniya IK-spektroskopii dlya identifikatsii sorta [Study of IR-spectroscopy applicability for identification of (hippophaes rhamnoides L.) variety] // Chemistry of Plant Raw Materials. 2019. No. 1. pp. 301-308. In Russian.
15. Trineeva O.V., Rudaya M.A., Gudkova A.A., Slivkin A.I. Primenenie IK-spektroskopii v analize lekarstvennogo rastitelnogo syrya [Application of IR-spectroscopy in analysis of medicinal plant raw materials] // Bulletin of Voronezh State University. Chemistry Ser. Biology. Pharmacy. 2018. No. 4. pp. 187-194. In Russian.

Сведения об авторах:

Ходжазода Тоир Абдулло – д-р физ.-мат. наук, ректор Российско-таджикского славянского университета, Душанбе, Таджикистан. E-mail: toir.Khodzhaiev.62@gmail.com

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: kurzina99@mail.ru

Кудряшов Сергей Владимирович – д-р хим. наук, главный научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: s.v.kudrjashov@gmail.com

Рябов Андрей Юрьевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Лыткина Дарья Николаевна – канд. техн. наук, младший научный сотрудник лаборатории исследования и применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Солихова Махина Имомалиевна – аспирант биологического института Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: solihovamahina@gmail.com

Ходжаев Абдулло Тоирович – аспирант биологического института Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Khojazoda Toir A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Rector of the Russian-Tajik Slavonic University, Dushanbe, Tajikistan. E-mail: toir.Khodzhaiev.62@gmail.com

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, head of natural compounds, pharmaceutical and medicinal chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: kurzina99@mail.ru

Kudryashov Sergey V. – Doctor of Chemical Sciences, Ch. scientific et al, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: s.v.kudrjashov@gmail.com

Ryabov Andrey Yu. – researcher et al., Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Lytkina Daria N. – Ph.D. tech. Sciences. Junior Research Fellow natural compounds, pharmaceutical and medicinal chemistry. National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Solikhova Makhina I. – graduate student of the Biological Institute, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: solihovamahina@gmail.com

Khodzhaev Abdullo T. – graduate student of the Biological Institute, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 01.11.2022; принята к публикации 09.11.2022

The article was submitted 01.11.2022; accepted for publication 09.11.2022

Научная статья

УДК 547.56 + 547.32

doi: 10.17223/24135542/28/7

Синтез и антирадикальная активность серосодержащих производных 2,4-диметилфенола

Юлия Николаевна Трубникова¹, Семён Евгеньевич Ягунов²,
Алёна Сергеевна Олейник³, Наталья Валерьевна Кандалинцева⁴

^{1, 2, 3, 4} Новосибирский государственный педагогический университет,
Новосибирск, Россия

¹tru.82@mail.ru

²semenyagunov@gmail.com

³oleinikaliona@gmail.com

⁴aquaphenol@mail.ru

Аннотация. Алкилированные фенолы, содержащие в заместителях сульфидные группы, являются эффективными антиоксидантами и *in vivo* проявляют протекторные свойства при окислительном стрессе. Настоящее исследование посвящено синтезу и сравнительной оценке антиокислительных свойств структурно связанных между собой производных диметилфенолов, содержащих в *о*-, *п*-заместителях бивалентную серу.

По реакции 2,4-диметилфенола с диэтиламинотилдодecilсульфидом в среде уксусной кислоты с выходом 73% осуществлен синтез 2-додecilтиометил-4,6-диметилфенола (**I**). Последовательным взаимодействием названного фенола с *N,N*-диэтиламиноом (при кипячении в уксусной кислоте) и 2-меркаптоэтановой кислоты (кипячение в *m*-ксилоле) получена *S*-(3,5-диметил-2-гидроксibenзил)тиоэтановая кислота (**II**), выходы по отдельным стадиям данных превращений составили 87% и 53% соответственно. Изомеры соединений **I** и **II** с диметильным *о*-замещением – 4-додecilтиометил-2,6-диметилфенола (**III**) и 3,5-диметил-4-гидроксibenзил-тиоэтановая кислота (**IV**) – были получены по описанным ранее методикам. Состав и строение вновь синтезированных соединений подтверждены элементным анализом и спектральными данными (ИК и ЯМР ¹H).

Антирадикальную активность соединений **I–IV** изучали в модельной реакции AIBN-инициированного окисления кумола при 60°C с привлечением манометрического метода и установки типа Варбург. В кинетическом эксперименте были измерены константы скорости (*k*) взаимодействия синтезированных соединений с пероксидными радикалами кумола, которые составили соответственно $6,6 \times 10^4$, $7,5 \times 10^4$, $2,8 \times 10^4$ и $3,3 \times 10^4$ М⁻¹·с⁻¹. Уменьшение величины *k* при переходе от **I** к **III** и от **II** к **IV** может быть связано с образованием в соединениях **III** и **IV**, содержащих бивалентную серу в *о*-положении относительно фенольной группы OH, внутримолекулярных водородных связей OH...S, что подтверждается спектральными данными. Так, в ИК-спектре фенола **III** присутствует интенсивная узкая полоса поглощения в области 3 619 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям свободной фенольной OH-группы, в то же время для изомерного фенола **I** наблюдается размытая полоса поглощения в области 3 333 см⁻¹, что характерно для валентных колебаний фенольной OH-группы, вовлеченной в слабую водо-

родную связь. Аналогично, в спектре ЯМР ^1H фенола **I** наблюдается смещение сигнала фенольного протона в слабое поле (6,50 м.д.) по сравнению с аналогичным сигналом для его изомера **III** (4,54 м.д.), что также соответствует образованию слабой водородной связи.

Ключевые слова: фенольные антиоксиданты, тиоалкилфенолы, антирадикальная активность, водородная связь

Для цитирования: Трубникова Ю.Н., Ягунов С.Е., Олейник А.С., Кандалинцева Н.В. Синтез и антирадикальная активность серосодержащих производных 2,4-диметилфенола // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 76–87. doi: 10.17223/24135542/28/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/28/7

Synthesis and antiradical activity of sulfur-containing derivatives of 2,4-dimethylphenol

Yulia N. Trubnikova¹, Semen E. Yagunov²,
Elena S. Oleynik³, Natalia V. Kandalintseva⁴

^{1, 2, 3, 4} Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk, Russia

¹tru.82@mail.ru

²semenyagunov@gmail.com

³oleinikaliona@gmail.com

⁴aquaphenol@mail.ru

Abstract. Alkylated phenols containing sulfide groups in substituents are effective antioxidants and, *in vivo*, exhibit protective properties under oxidative stress. The present study is devoted to the synthesis and comparative evaluation of the antioxidant properties of structurally related dimethylphenol derivatives containing bivalent sulfur in *o*-, *n*-substituents.

By the reaction of 2,4-dimethylphenol with diethylaminomethyldodecyl sulfide in acetic acid with the yield of 73%, the synthesis of 2-dodecylthiomethyl-4,6-dimethylphenol (**I**) was carried out. By the sequential interaction of the named phenol with *N,N*-diethyl amine (when boiling in acetic acid) and 2-mercaptoethanoic acid (boiling in *m*-xylene) S-(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)thioethanoic acid (**II**) was obtained, the yields of individual stages of these transformations were 87 % and 53 % accordingly. Isomers of the compounds **I** and **II** with dimethyl *o*-substitution – 4-dodecylthiomethyl-2,6-dimethylphenol (**III**) and 3,5-dimethyl-4-hydroxybenzylthioethanoic acid (**IV**) – were obtained by the methods previously described. The composition and structure of the newly synthesized compounds were confirmed by the elemental analysis and spectral data (IR and ^1H NMR).

The antiradical activity of compounds **I–IV** was studied in a model reaction of AIBN-initiated oxidation of cumene at 60 °C with the usage of a manometric method and a Warburg-type installation. In a kinetic experiment, the rate constants (*k*) of the interaction of synthesized compounds with cumene peroxide radicals were measured, and composed 6.6×10^4 , 7.5×10^4 , 2.8×10^4 and 3.3×10^4 $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The decrease of the *k* value during the transition from **I** to **III** and from **II** to **IV** can be

associated with the formation of the intramolecular hydrogen bonds OH...S in the compounds **III** and **IV** containing bivalent sulfur in the *o*-position relative to the phenolic OH-group, which is confirmed by the spectral data. Thus, in the IR spectrum of the phenol **III**, there is an intense narrow absorption band in the region of 3619 cm⁻¹, corresponding to the valence vibrations of the free phenolic OH-group, while for the isomeric phenol **I**, there is a blurred absorption band in the region of 3333 cm⁻¹, which is characteristic for the valence vibrations of the phenolic OH-group involved in weak hydrogen bonding. Similarly, in the ¹H NMR spectrum of the phenol **1**, there is a shift of the phenolic proton signal to the field weaker (6.50 ppm.) than with the similar signal for its isomer **III** (4.54 ppm.), which also corresponds to the formation of a weak hydrogen bond.

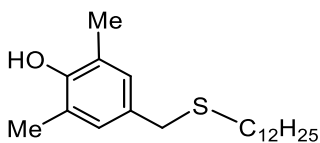
Keywords: phenolic antioxidants, thioalkylphenols, antiradical activity, hydrogen bonding

For citation: Trubnikova, Yu.N., Yagunov, S.E., Oleynik, A.S., Kandalintseva, N.V. Synthesis and antiradical activity of sulfur-containing derivatives of 2,4-dimethylphenol // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 28, 76–87. doi: 10.17223/24135542/28/7

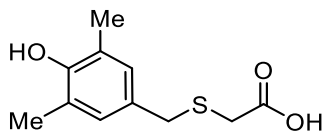
Введение

Алкилированные фенолы, содержащие в *пара*-заместителе сульфидную группу, являются эффективными антиоксидантами и при окислительном стрессе *in vivo* проявляют выраженные протекторные свойства. Так, 4-додecilтиометил-2,6-диметилфенол (антиоксидант Тиофан М, **I**) обладает противоопухолевой активностью [1], улучшает реологию крови [2], проявляет остеопротективное действие [3] и считается перспективным кандидатом в действующее начало лекарственных средств [4, 5]. Соли его гидрофильного аналога – S-(4-гидроксис-3,5диметилбензил)тиоэтановой кислоты (**II**) – также проявляют выраженную биологическую активность [6, 7]. Вместе с тем другие авторы связывают высокую антиоксидантную активность серосодержащих алкилфенолов с тиаалкильным фрагментом, находящимся в *орто*-положении к фенольной группе [8].

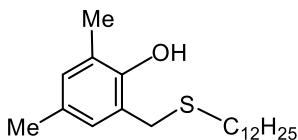
В этой связи настоящая работа посвящена синтезу соединений **III** и **IV**, изомерных биоантиоксидантам **I** и **II**, и сравнительному исследованию их антирадикальных свойств.



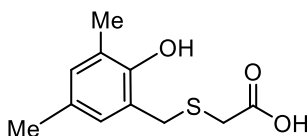
I



II



III



IV

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX600 с рабочей частотой 600 МГц в CDCl_3 , ИК спектры – на приборе Agilent Cary 600 Series FTIR. ВЭЖХ анализ проводили на приборе Agilent Infinity 1220 (ZORBAX SB-C18, 5 мкм, $150 \times 4,6$ мм). ГХ/МС-анализ осуществляли на хроматографе Agilent 7890В (HP-5MS UI, 30 м $\times$ 0,25 мм, газ-носитель – гелий) с масс-детектором Agilent 5977А (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ проводился в Аналитическом центре НГПИУ. Температуры плавления определяли в капилляре на приборе Mettler Toledo MP50.

В работе были использованы коммерчески доступные реагенты и растворители (Sigma-Aldrich, Merck, Реахим). Растворители перед использованием очищали по стандартным методикам [9].

Соединения **I**, **II** были синтезированы по методикам [10] и [11] соответственно.

2-Додецилтиометил-4,6-диметилфенол (III). Смесь 2,4-диметилфенола (1,83 г, 15 ммоль), (N,N- диэтиламинометил)додецилсульфида (3,02 г, 10,5 ммоль) и 2,5 мл AcOH кипятили с обратным холодильником 1 ч в атмосфере аргона. Далее реакционную массу охладили до $\sim 20^\circ\text{C}$, обработали петролейным эфиром, органический слой отделили, промыли раствором NaCl до нейтральной среды, высушили над Na_2SO_4 , растворитель отогнали. Получили 0,46 г (74%) продукта в виде смолы соломенного цвета. Найдено, %: С 74,59; Н 10,67; S 9,32. $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{OS}$. Вычислено, %: С 74,94; Н 10,78; S 9,53. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 0,89 (т, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$, $J = 7,2$ Гц); 1,29 (м, 18H, $(\text{CH}_2)_9$); 1,53 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2,20 (с, 6H, Me); 2,34 (т, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $J = 7,2$ Гц); 3,69 (с, 2H, SCH_2Ar); 6,50 (с, 1H, OH); 6,81 (с, 2H, ArH).

2-(N,N-диэтиламинометил)-4,6-диметилфенол. К раствору 0,37 г (3,0 ммоль) 2,4-диметилфенола в 20 мл бензола прибавляли смесь 0,11 г (3,3 ммоль) параформа и 0,34 мл (3,3 ммоль) диэтиламина и кипятили 20 ч. Далее растворитель отгоняли, остаток очищали на колонке SiO_2 (элюент – этилацетат/гексан 1/4), получали 0,54 г (87%) целевого амина. Найдено, %: С 75,20; Н 10,26; N 6,81. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено, %: С 75,32; Н 10,21; N 6,76. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3 200 ($\text{OH}\cdots\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1,11 (т, 6H, NCH_2CH_3 , $J = 7,0$), 2,20 (с, 3H, Me), 2,22 (с, 3H, Me), 2,61 (кв, 4H, NCH_2CH_3 , $J = 7,0$), 3,71 (с, 2H, ArCH_2N), 6,63 (д, 1H, ArH, $J = 1,2$), 6,85 (д, 1H, ArH, $J = 1,2$).

S-(3,5-Диметил-2-гидроксибензил)тиоэтановая кислота (IV). Смесь меркаптоэтановой кислоты (2,58 г, 25,05 ммоль), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4,6-диметилфенола (3,29 г, 15 ммоль) и 15 мл *m*-ксилола кипятили с обратным холодильником 4 ч в инертной атмосфере, охладили до комнатной температуры, разбавили толуолом и промыли насыщенном раствором NaHCO_3 (60 мл). Затем отделили водный слой, подкислили HCl и обработали толуолом, далее промыли раствором NaCl до нейтральной среды и высушили над Na_2SO_4 , отогнали растворитель. Остаток 2,21 г кристаллизовали из смеси 8 мл толуола и 8 мл гексана, получили 1,80 г (53%) кислоты **IV**, т. пл. 82,5–84 $^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 58,47, Н 6,18, S 14,24. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %:

C 58,39, H 6,24, S 14,17. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 2,21 с (6H, Me), 3,19 с (2H, ArCH_2), 3,87 с (2H, CH_2COOH), 6,79 д (1H, ArH , $J = 1.6$), 6,88 д (1H, ArH , $J = 1.6$), 7,5–12,5 уш. с (1H, OH + 1H, COOH).

Методы исследования

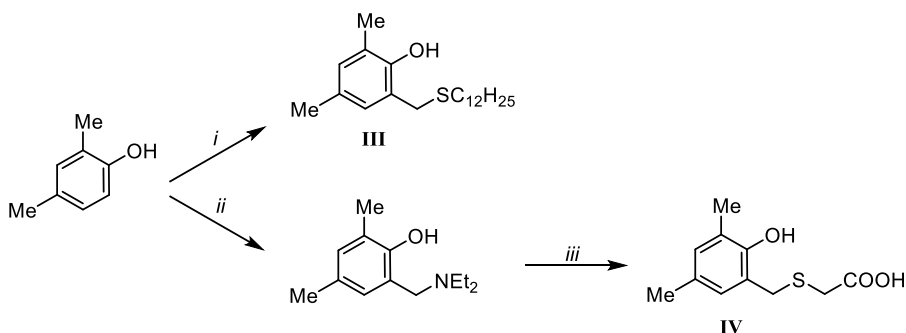
Иницированное окисление кумола проводили при 60°C. Исследуемые соединения и инициатор вводили в пробу в виде растворов в хлорбензоле. Рабочие концентрации компонентов в пробе составляли: $[\text{RH}] = 6,9 \text{ M}$, $[\text{ArOH}] = 0,049 \text{ mM}$, $[\text{AIBN}] = 6 \text{ mM}$, объем пробы – 2,06 мл. Скорость иницирования W_i ($5,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) определяли методом ингибиторов по времени окончания периода индукции τ окисления кумола в присутствии ионола. Среднюю длину цепей окисления рассчитывали как отношение скоростей неингибированного поглощения кислорода к скорости иницирования, она составляла не менее 142 звеньев. Все измерения проводили в 3–7-кратной повторности, средняя квадратичная ошибка во всех случаях не превышала 20%.

За интенсивностью окислительного процесса следили по скорости поглощения кислорода, объем которого измеряли с использованием манометрической установки типа Варбург. Построение кинетических кривых и их математическую обработку проводили в программе OriginPro 8.

Результаты и их обсуждение

Соединения **I** и **II** были получены из 2,6-диметилфенола описанными ранее способами – по реакциям с (диэтиламинотил)додецилсульфидом [10] и формальдегидом и тиогликолевой кислотой [11] соответственно.

Фенол **III** синтезировали алкилтиометилированием 2,4-диметилфенола в условиях, использованных ранее для синтеза его изомера **I**, реакция прошла гладко, что позволило получить целевой продукт с выходом 73%. В то же время, в отличие от 2,6-диметилфенола, конденсация 2,4-диметилфенола с формальдегидом и тиогликолевой кислотой протекала неселективно, с образованием значительного количества побочных продуктов. В этой связи синтез кислоты **IV** осуществили в две стадии с промежуточным получением основания Манниха:



Суммарный выход **IV** по двум стадиям превращений составил 46%.

Реагенты и условия: i. Et₂NCH₂SC₁₂H₂₅, AcOH, Δ; ii. Et₂NH, AcOH, Δ; iii. HSCH₂COOH, *m*-C₆H₄Me₂, Δ

Антирадикальные свойства соединений **I–IV** сравнивали в модельной реакции AIBN-инициированного окисления кумола при 60°C. Согласно [12] данный процесс протекает в соответствии со следующей схемой:



Здесь $\text{r}^\bullet$ – радикал, образующийся из инициатора; $\text{R}^\bullet$ и $\text{RO}_2^\bullet$ – алкильный и пероксидный радикалы окисляющегося углеводорода; RH – окисляющийся углеводород; ArOH – фенольный ингибитор; $\text{ArO}^\bullet$ – радикал ингибитора; W_i – скорость иницирования; k_1 – k_5 – константы скоростей соответствующих реакций.

Кинетический анализ данной схемы [12] приводит к уравнению (1) которое используют для нахождения из экспериментальных данных отношения k_1/k_4 . Константу скорости взаимодействия молекулы ингибитора с пероксидными радикалами k_4 как ключевой параметр антирадикальной активности вычисляют с использованием известных значений k_1 :

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{[\text{RH}]} = -\frac{k_1}{k_4} \ln \left(1 - \frac{t}{\tau} \right), \quad (1)$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ – количество поглощенного кислорода, отнесенное к объему пробы; τ – период индукции.

Начальные участки полученных нами экспериментально кинетических кривых хорошо спрямлялись в координатах уравнения (1) (рис. 1), что свидетельствует о том, что окисление протекает в соответствии с вышеприведенной схемой. По этим кинетическим кривым определяли период индукции как точку пересечения двух касательных к кинетической кривой, тангенсы углов наклона которых составляют 0,5 и 0,75 от тангенса угла наклона прямой неингибированной реакции.

При расчете абсолютных величин констант k_4 использовали литературное значение k_1 для кумола – 1,75 М⁻¹·с⁻¹ [13]. При этом величины k_4 , вычисленные нами для реперных антиоксидантов – 2,6-ди-*трет*-бутил-4 метилфенола и 2,4,6-триметилфенола – хорошо совпали с литературными данными (таблица).

Согласно полученным данным, все исследованные соединения обладали выраженной способностью ингибировать свободнорадикальное окисление кумола. При этом в ряду соединений **I–IV** более высокие значения константы k_4 наблюдались для серосодержащих производных 2,6-диметилфенола: по

реакционной способности в отношении кумилпероксидных радикалов соединения **I** и **II** в $\sim 2\text{--}4$ раза превосходили свои изомеры **III** и **IV**.

Данные различия могут быть связаны с возможностью образования в молекулах соединений **III** и **IV** водородных связей с участием атома водорода фенольной ОН группы.

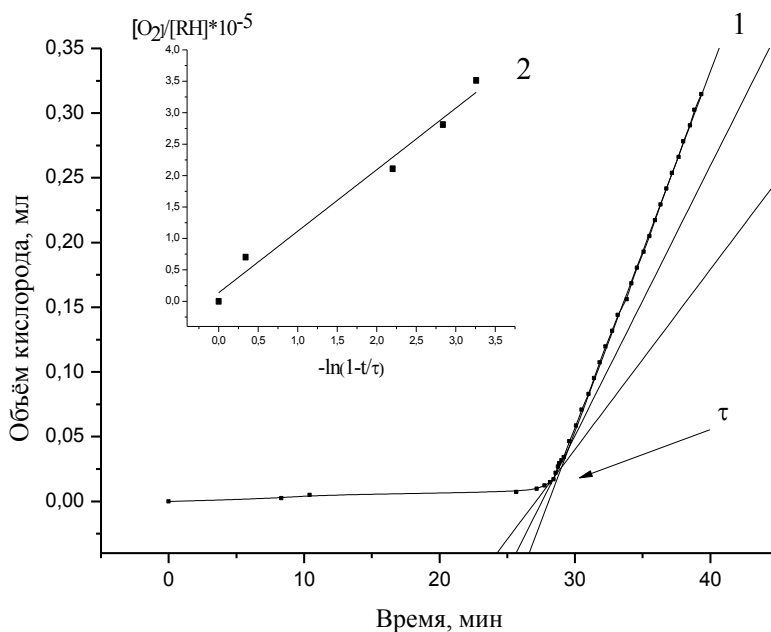


Рис.1. Кинетическая кривая поглощения кислорода в реакции инициированного окисления кумола при 60°C в присутствии $0,049\text{ мМ}$ фенола **II** (1) и её анаморфоза (2) в координатах уравнения (1)

Значения константы скорости k_4 для исследованных фенолов

ArOH	$k_4 \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
I	6,6
II	7,5
III	2,8
IV	3,1
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	2,0, лит.: 2,17 [14]
2,4,6-триметилфенол	10,5, лит.: 10,4 [15]

В пользу образования такой связи свидетельствует сопоставление полос поглощения группы Ar–ОН в ИК-спектрах соединений **I** и **III** (рис. 2). В то время как в спектре 2,6-диметилфенола **I** присутствует интенсивная узкая полоса поглощения в области 3619 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям свободной от внутри- и межмолекулярных взаимодействий фенольной ОН-группы, в ИК-спектре его 2,4-диметилзамещенного изомера **III** наблюдается размытая полоса поглощения в области 3333 см^{-1} , что харак-

терно для валентных колебаний фенольной ОН-группы, вовлеченной в слабую водородную связь.

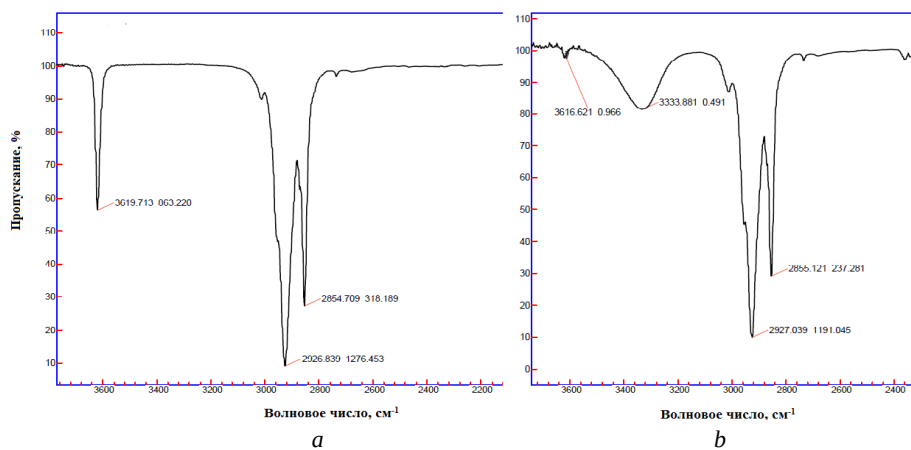


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров соединений **I** (a) и **III** (b)

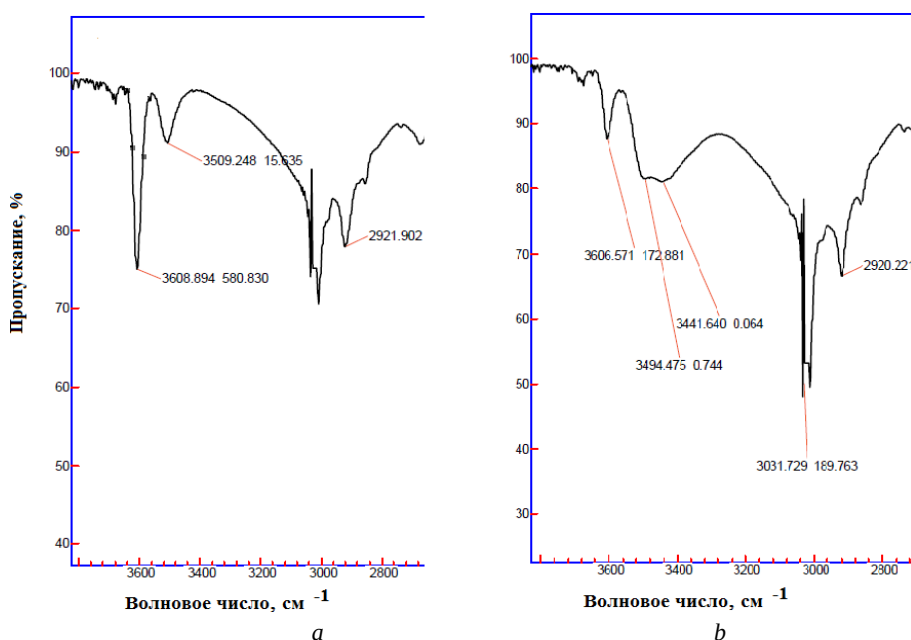
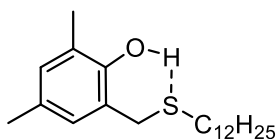


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров соединений **II** (a) и **IV** (b)

В спектре ЯМР ¹H фенола **III** также наблюдается смещение сигнала фенольного протона в слабое поле (6,50 м.д.) по сравнению с аналогичным сигналом для его изомера **I** (4,54 м.д.) [10], что также соответствует образованию слабой водородной связи:



III

Аналогичные различия наблюдаются и в спектральных характеристиках изомерных кислот **II** и **IV**. Так, в ИК-спектре тиюэтановой кислоты **II** имеют место четкие полосы поглощения в области $\sim 3\,609\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3\,509\text{ см}^{-1}$, соответствующие фенольной и карбоксильной OH-группам (рис 3). В то же время в ИК-спектре кислоты **IV** отмечаются снижение интенсивности полосы поглощения, характерной для свободной группы Ar-OH, и появление широкой полосы поглощения в области $3\,510\text{--}3\,440\text{ см}^{-1}$, соответствующей группам OH, вовлеченным в образование водородной связи. В спектре ЯМР ^1H кислоты **II** сигналы протонов OH-групп выходят отдельно: 5,4 уш. с (1H, ArOH) и 11,5 уш. с (1H, COOH) [11], в спектре ее изомера **IV** происходят уширение и смещение этих сигналов в слабое поле, сопровождающиеся их слиянием (см. экспериментальную часть).

Выводы

1. На основе 2,4-диметилфенола осуществлен синтез новых соединений – 2-додецилтиометил-4,6-диметилфенола и S-(3,5-диметил-2-гидроксibenзил)-тиуюэтановой кислоты, являющихся изомерами соединений, обладающих выраженной биоантиоксидантной активностью.

2. В модельной реакции инициированного окисления кумола измерены константы скорости взаимодействия синтезированных соединений с кумилпероксидными радикалами при 60°C . Установлено, что соединения **III** и **IV**, с *орто*-расположением O- и S-содержащих функциональных групп уступают по реакционной способности своим *пара*-изомерам **I** и **II**.

3. С привлечением ИК и ЯМР ^1H спектроскопии показано, что снижение реакционной способности соединений **III** и **IV** в отношении активных радикалов может быть обусловлено участием их феноксильных групп в образовании внутримолекулярной водородной связи.

Список источников

1. Средство для коррекции цитотоксических эффектов паранеопластических процессов и химиотерапии, обладающее противоопухолевой активностью: патент Рос. Федерации № 2447888; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11.
2. Средство, обладающее антиагрегантной, уменьшающей повышенную вязкость крови и антитромбогенной активностью: патент Рос. Федерации № 2368376; опубл. 27.09.2009, Бюл. № 25.
3. Средство и способ коррекции нарушений структуры костной ткани, вызванных длительным употреблением глюкокортикоидов: патент Рос. Федерации № 2710599 C2; опубл. 30.12.2019, заявка № 2018117812 от 14.05.2018.
4. Шинко Т.Г., Терентьева С.В., Ягунов С.Е., Кандалинцева Н.В., Просенко О.И., Ивановская Е.А., Пинко П.И. Определение примесей в перспективных антиоксидантах

- бис-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил]сульфиде и додецил(3,5-диметил-4-гидроксibenзил)сульфиде // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2022. Т 11, № 1. С. 106–112.
5. Шинко Т.Г., Терентьева С.В., Ягунов С.Е., Просенко О.И., Кандалинцева Н.В., Ивановская Е.А. Разработка методик количественного определения нового антиоксиданта додецил(3,5-диметил-4-гидроксibenзил)сульфида // Медицина. 2021. Т. 9, № 3 (35). С. 99–110.
 6. Коваль Ю.И., Шатунова М.П., Бокова Т.И., Шалдяева Е.М., Кандалинцева Н.В. Влияние водорастворимых соединений с антиоксидантными свойствами на развитие микроскопических грибов в кормах для сельскохозяйственной птицы // Вестник НГАСУ (Новосибирский государственный аграрный университет). 2011. Т. 2, № 18. С. 60–66.
 7. Martinovich G.G., Martinovich I.V., Vcherashniaya A.V., Zenkov N.K., Cherenkevich S.N., Menshchikova E.B., Kandalintseva N.V. Mechanisms of redox regulation of chemoresistance in tumor cells by phenolic antioxidants // Biophysics. 2017. Vol. 6 (62). P. 942–949.
 8. Meier H., Kuenzi H., Knobloch G., Rist G., Szelagiewicz M. Reactions of sulfur containing phenolic antioxidants for elastomers // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 2008. № 1. P. 275–300.
 9. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Elsevier, 2013. 1002 p.
 10. Бугаев И.М., Просенко А.Е. Новый метод алкилтиометилирования фенолов // Известия академии наук. Сер. химическая. 2010. № 4. С. 843–844.
 11. Степанова Т.С., Трубникова Ю.Н., Олейник А.С., Кандалинцева Н.В., Гаас Н.А., Марков А.Ф., Просенко А.Е. Синтез и противоокислительная активность гидросибензилтиоэтановых кислот // Бутлеровские сообщения. 2012. № 1. С. 47–54.
 12. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность. М. : Наука, 1988. 247 с.
 13. Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies and Enthalpies of Reactions. Boca Raton, FL : CRC Press LLC, 2000, 289 p.
 14. Цепалов В.Ф., Харитонов А.А.; Гладышев Г.П.; Эммануэль Н.М. Определение констант скорости и коэффициентов ингибирования фенолов-антиоксидантов с помощью модельной цепной реакции // Кинетика и катализ. 1977. № 5. С. 1261–1267.
 15. Хольшин С.В., Чеблукова В.П., Ягунов С.Е., Олейник А.С., Кандалинцева Н.В., Просенко А.Е. Синтез и антиоксидантные свойства додецил-(3-(4-гидроксиарил)пропил)селенидов // Вестник Новосибирского государственного педагогического университета. 2015. № 25. С. 112–121.

References

1. Agent for correcting cytotoxic effects of paraneoplastic processes and chemotherapy showing anticancer activity: patent RF № 2447888; publish. 20.04.2012, Bul. №11. In Russian.
2. Remedy having antiaggregant activity, activity decreasing blood hyperviscosity and antithrombogenic activity: patent RF № 2368376; publish. 27.09.2009, Bul. №25. In Russian.
3. Agent and method for correction of bone structure disorders caused by prolonged consumption of glucocorticoids: patent RF № 2710599 C2; publish. 30.12.2019, Priority to RU2018117812A 14.05.2018. In Russian.
4. Shinko T.G.; Terentyeva S.V.; Yagunov S.E.; Kandalintseva N.V.; Prosenko O.I.; Ivanovskaya Ye.A.; Pinko P.I. Determination of Impurities in New Promising Antioxidants Bis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl]sulfide and Dodecyl(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)sulfide. Drug development & Registration. 2022, 11, 1, 106–112. DOI: 10.33380/2305-2066-2022-11-1-106-112
5. Shinko T.G.; Terentyeva S.V.; Yagunov S.E.; Prosenko O.I.; Kandalintseva N.V.; Ivanovskaya Ye.A. Development of Methods for Quantitative Determination of The New

- Antioxidant Dodecyl(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)sulfide. *Medicine*. 2021, 9, 3 (35), 99-110. DOI:10.29234/2308-9113-2021-9-3-99-110.
6. Koval Y.I.; Shatunova M.P.; Bokova, T.I.; Shaldyaeva E. M.; Kandalintseva N.V. The effect of water-soluble compounds with antioxidant properties on the development of microscopic fungi in poultry feed. *Bulletin of NSAU (Novosibirsk State Agricultural University)*. 2011, 2(18), 60-66. In Russian
 7. Martinovich G.G., Martinovich I.V., Vcherashniaya A.V., Zenkov N.K., Cherenkevich S.N., Menshchikova E.B., Kandalintseva N.V. Mechanisms of redox regulation of chemoresistance in tumor cells by phenolic antioxidants *Biophysics*. 2017. T. 62. № 6. P. 942–949.
 8. Meier, H.; Kuenzi, H.; Knobloch, G.; Rist, G.; Szelagiewicz, M. Reactions of sulfur containing phenolic antioxidants for elastomers. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 2008. № 1. P. 275–300.
 9. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, 2013, p.1002.
 10. Bugaev I.M.; Prosenko A.E. A new method for thiomethylation of phenols. *Russian Chemical Bulletin*. 2010, 4, 843–844.
 11. Stepanova T.S.; Trubnikova Y.N.; Olejnik A.I.S.; Gaas N.A.; Markov A.I.F.; Kandalintseva N.V.; Prosenko A.E. The Synthesis and Antioxidant Activity of Hydroxybenzylsulfanylacetic Acids. *Butlerov Communications*. 2012, 1, 47-54.
 12. Roginsky, V.A. *Phenolic antioxidants: Reactivity and effectiveness*; Moscow: Nauka, 1988, p. 247.
 13. Denisov, E.T.; Denisova, T.G. *Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies and Enthalpies of Reactions*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 2000, p. 289.
 14. Tsepalov V.F.; Kharitonova A.A.; Gladyshev G.P.; Emanuel N.M. Determination of rate constants and coefficients of inhibition of antioxidant phenols using a model chain reaction. *Kinetics and catalysis*. 1977, 5, 1261-1267.
 15. Kholshin S.V.; Cheblukova V.P.; Yagunov S.E.; Olejnik A.I.S.; Kandalintseva N.V.; Prosenko A.E. The Synthesis and Antioxidant Activity of Dodecyl-(3-(4-hydroxyaryl)propyl)selenides. *Science for Education Today*. 2015, 25, 112-121.

Сведения об авторах:

Трубникова Юлия Николаевна – старший преподаватель кафедры химии Новосибирского государственного педагогического университета, Новосибирск, Россия. E-mail: tru.82@mail.ru

Ягунов Семён Евгеньевич – старший преподаватель кафедры химии Новосибирского государственного педагогического университета, Новосибирск, Россия. E-mail: semen-yagunov@gmail.com

Олейник Алёна Сергеевна – канд. хим. наук, доцент Новосибирского государственного педагогического университета, Новосибирск, Россия. E-mail: oleinikaliona@gmail.com

Кандалинцева Наталья Валерьевна – д-р хим. наук, директор Института естественных и социально-экономических наук Новосибирского государственного педагогического университета, Новосибирск, Россия. E-mail: aquaphenol@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Trubnikova Yulia N. – Senior Lecturer of the Department of Chemistry of Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk, Russia. E-mail: tru.82@mail.ru

Yagunov Semen E. – Senior Lecturer of the Department of Chemistry of Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk, Russia. E-mail: semenyagunov@gmail.com

Oleynik Elena S. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry of Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk, Russia. E-mail: oleinikaliona@gmail.com

Kandalintseva Natalia V. – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Director of the Institute of Natural and Socio-Economic Sciences of Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk, Russia. E-mail: aquaphenol@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 21.11.2022; принята к публикации 29.11.2022

The article was submitted 21.11.2022; accepted for publication 29.11.2022