

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Катализ

<i>Терехова Е. Н., Бельская О. Б.</i> Углерод-минеральные материалы из сапропеля как носители для катализаторов гидродехлорирования	4
<i>Мацукевич И. В., Кулинич Н. В., Бельжин Е.</i> Мезопористые титанаты магния в процессах фотокаталитического окисления полициклических ароматических углеводородов	14
<i>Карпов Г. О., Мангов М. К., Бермешев М. В.</i> Комплексы палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами в аддитивной полимеризации норборнена и его производных	21
<i>Либерман Е. Ю., Боброва М. С., Юн Э. А., Клеусов Б. С., Конькова Т. В., Нефедова Н. В.</i> Каталитическая активность высокодисперсных твердых растворов $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — La, Nd, Gd, в реакции полного окисления метана.	31

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Фокин В. Н., Фурсиков П. В., Фокина Э. Э., Лотоцкий М. В., Тарасов Б. П.</i> Гидрирование интерметаллического соединения TiFe в присутствии твердого раствора водорода $\text{TiFeH}_{0.1}$	37
<i>Корчагин Е. П., Штерн Ю. И., Петухов И. Н., Громов Д. Г., Штерн М. Ю., Рогачев М. С., Рязанов Р. М.</i> Контакты для термоэлементов с барьерными слоями на основе вольфрама	45

Прочие физико-химические процессы

<i>Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А., Евдокимов А. А., Болдырев Д. В.</i> Управление магнитными сорбентами в системах динамического онлайн-концентрирования для эффективного извлечения фенольных ксеноэстрогенов из водных растворов.	52
--	----

Органический синтез и технология органических производств

<i>Ролдугина Е. А., Бороноев М. П., Шакиров И. И., Кардашева Ю. С.</i> Гидрирование фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левоулиновой кислоты в присутствии Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат	63
---	----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Седанова А. В., Корниенко Н. В., Делягина М. С., Пьянова Л. Г., Дроздов В. А., Лавренев А. В.</i> Совместная адсорбция красителей метиленового синего и метанилового желтого на углеродных сорбентах	70
<i>Кириллов А. С., Вагин А. А., Борисенко М. С., Шевченко Н. Н., Красиков В. Д., Горшков Н. И.</i> Сверхсшитые полимерные сорбенты, модифицированные 4-винилпиридином: синтез, адсорбционные свойства и применение для выделения полимерной соли цефуроксима в режиме флэш-хроматографии.	77

Юбилей

К 75-летию со дня рождения И. А. Новакова	89
---	----

УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ САПРОПЕЛЯ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ

© Е. Н. Терехова, О. Б. Бельская

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: e.terechova@ihcp.ru

Поступила в Редакцию 18 января 2024 г.
После доработки 8 февраля 2024 г.
Принята к публикации 20 февраля 2024 г.

В работе представлены результаты исследования возможности применения углерод-минеральных материалов, полученных из доступного сырья сапропеля, в качестве носителей для палладиевых катализаторов реакции гидродехлорирования хлорбензола. Селективное образование целевого продукта бензола было достигнуто при достаточно низком содержании палладия (0.5 мас%) в мягких условиях жидкофазной реакции (2 МПа, 90°C) при конверсии хлорбензола 50–60% (время реакции 5 ч). Показано, что катализатор на носителе из сапропеля минерального типа после его активации в среде водяного пара, обладающий мезопористой структурой, продемонстрировал активность выше, чем катализаторы на основе органического сапропеля.

Ключевые слова: сапропель; углерод-минеральный материал; катализатор; хлорорганические соединения; гидродехлорирование

DOI: 10.31857/S0044461824010018; EDN: CLXTTR

Хлорированные органические соединения являются одними из самых опасных органических загрязнителей окружающей среды [1]; они отличаются исключительной химической и биологической устойчивостью, токсичностью, склонны к биоаккумуляции, миграции в почве, воде и воздухе, накоплению в пищевых цепях [2]. Хлорорганические соединения являются целевыми или побочными продуктами различных процессов химической промышленности, образуются в больших количествах, поэтому проблема их безопасной утилизации весьма актуальна. Существуют различные методики утилизации, среди которых можно выделить окислительные (сжигание и каталитическое окисление), восстановительные (дегидрохлорирование и гидродехлорирование), электрохимические, применяется также захоронение хлорор-

ганических соединений на полигонах [3]. Наиболее экологичными являются восстановительные способы, которые полностью исключают образование диоксиновых соединений, позволяют во многих случаях выделить углеводородную часть хлорорганических отходов и использовать ее повторно, а также более выгодны с экономической точки зрения [4–6].

Механизмы реакций гидродехлорирования давно и подробно изучаются [7, 8], отмечается важная роль природы применяемого катализатора, определяющего состав продуктов и условия проведения процесса. При выборе катализатора для процесса гидродехлорирования учитывают множество факторов, однако одним из самых важных условий выбора является его устойчивость в агрессивных средах, так как в ходе реакции выделяются большие количества HCl. Анализ

литературы показал, что широко используемыми в реакциях гидродехлорирования органических соединений катализаторами являются нанесенные палладиевые катализаторы. Основная особенность палладия, которая выгодно выделяет его из ряда активных в гидродехлорировании металлов, состоит в способности поглощать водород в больших количествах и активировать его. Катализаторы, которые содержат палладий в качестве активного компонента, проявляют не только наибольшую активность в реакциях гидродегалогенирования органических соединений, но и наибольшую устойчивость к действию хлороводорода [9–11].

В качестве носителей для катализаторов гидродехлорирования могут использоваться как оксидные, так и углеродные материалы. Широкое применение углеродных носителей обусловлено их большой удельной поверхностью и наличием развитой системы пор, также носители этого типа обладают регулируемыми функциональными свойствами поверхности и большей химической стабильностью по сравнению с оксидными системами, особенно в среде сильных кислот и оснований. Так, в работах [12, 13] продемонстрирована высокая эффективность деchlorирования при использовании синтетических углеродных материалов (нановолокна), а также катализаторов, полученных на основе каменноугольного и косточкового сырья. Основными преимуществами оксидных носителей является их механическая прочность и возможность многократной регенерации [8].

В наших предыдущих исследованиях было показано, что перспективными носителями, сочетающими в себе свойства обоих типов подложек, являются углерод-минеральные материалы, которые получают из природного сырья сапропеля после термической и термохимической обработки [14], в том числе после предварительной экстракции ценных биологически активных веществ [15]. Сапропели, донные отложения пресноводных озер, являются доступным и дешевым сырьем по сравнению с синтетическими носителями, при этом добыча сапропеля оказывает положительное влияние на экологическое состояние озер, поскольку при этом осуществляется очистка дна водоема и насыщение воды кислородом [16]. Химическое модифицирование углерод-минеральных материалов из сапропеля позволяет существенно изменять их характеристики и соответственно активность нанесенных катализаторов в различных процессах [17, 18]. Среди наиболее известных приемов модифицирования углеродсодержащих материалов (обработка кислотами, щелочами, перегретым водяным паром или CO_2) активация водяным паром является наиболее экологичной, поскольку не пред-

полагает образования большого количества агрессивных промывных вод, позволяя при этом добиваться изменения текстурных и физико-химических свойств обрабатываемого материала [19].

Цель работы — оценка возможности применения углерод-минеральных материалов из сапропеля (исходных и активированных водяным паром) в качестве носителей для катализаторов каталитического гидродехлорирования.

Экспериментальная часть

В работе исследовали углерод-минеральные материалы, полученные карбонизацией сапропелей двух месторождений Омской области: сапропель оз. Горчаковское, относящийся к органическому типу, с содержанием золы 30.2% (УМ-О и дополнительно активированный водяным паром УМ-О_{акт}) и сапропель оз. Горькое, относящийся к минеральному типу, с содержанием золы 64.3% (УМ-М и активированный водяным паром УМ-М_{акт}). Карбонизацию проводили в среде аргона (UN 1006, ООО «Автогенный завод») при 600°C в течение 30 мин при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹. Активацию водяным паром проводили в установке, представляющей собой горизонтальный, вращающийся со скоростью 5–10 об·мин⁻¹ кварцевый реактор с объемом реакционной зоны 0.25 дм³. Для проведения активации образцы помещали в трубчатую печь ПТ-1.2–70 (ООО НПП «Теплоприбор»), прогретую до температуры 850°C, выдерживали в инертной атмосфере в течение 30 мин, после чего подавали водяной пар со скоростью 2 см³·мин⁻¹. В качестве газа-носителя использовали аргон с объемной скоростью подачи 50 см³·мин⁻¹. По завершении процесса активации образец охлаждали в атмосфере инертного газа до температуры 100–120°C.

Для получения образца сравнения использовали углеродный носитель Сибунит (ЦНХТ ИК СО РАН).

Зольность образцов (A^{daf}) определяли по ГОСТ 11022–95,* суммарный объем пор по воде — по ГОСТ 17219–71.**

Исследование текстурных характеристик образцов проводили по данным низкотемпературной адсорбции азота, полученным при –197.8°C с использованием прибора Sorptomatic 1900 (Carlo Erba), с предварительным вакуумированием при нагреве для удаления с поверхности загрязнений или ад-

* ГОСТ 11022–95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.

** ГОСТ 17219–71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.

сорбированных на воздухе веществ. Определение удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных давлений азота $P/P_0 = 0.05–0.25$.

Для оценки кислотно-основных свойств поверхности полученных образцов были определены точки нулевого заряда согласно методу, предложенному в [20]. Для этого углерод-минеральные материалы помещали в водные растворы с различным начальным значением pH. Растворы с начальным значением pH в диапазоне от 1 до 13 готовили с использованием HCl (х.ч., ООО «Омскреактив»), NaOH (х.ч., ООО «АО Реахим») и дистиллированной воды (использовали аквадистиллятор АЭ-5, ООО ПФ «Ливам»). Значению точки нулевого заряда соответствовало pH на плато зависимости конечного (равновесного) pH от исходного pH. Измерение pH проводили при помощи иономера Seven Multi (Mettler Toledo) с комбинированным pH-электродом с твердым эталонным электролитом XEROLYT.

Суммарное количество поверхностных кислотных групп определяли методом избирательной нейтрализации по методике, предложенной в работе [21]. Предлагаемый метод основан на взаимодействии кислотных групп со щелочью: при обработке навески (0.5 г) 25 мл 0.01 М раствора NaOH последующим титрованием 0.01 М раствором HCl до нейтральной реакции по фенолфталеину (ч.д.а., ООО «Омскреактив») рассчитывали суммарную концентрацию кислородсодержащих кислотных центров.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии выполняли с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL), ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.145 нм.

Катализаторы с содержанием Pd 0.5 мас% готовили методом сорбции из избытка водного раствора H_2PdCl_4 [приготовленного растворением $PdCl_2$ (98%, ОАО «Аурат») в стехиометрическом количестве водного раствора HCl] с содержанием палладия $0.24 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ и с объемным соотношением носитель:раствор = 1:50. После нанесения предшественника палладия на подложки образцы сушили на воздухе. Перед каталитическими экспериментами катализаторы дополнительно высушивали в потоке аргона при 150°C в течение 0.5 ч, затем восстанавливали в токе водорода (техн., марка «Б», ОАО «Новосибирский завод химконцентратов») при 300°C в течение 2 ч.

Содержание палладия в катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на

спектрометре AA6300 (Shimadzu). Перед измерениями образцы растворяли в смеси концентрированных кислот HNO_3 (х.ч., ООО «Омскреактив») и $HClO_4$ (х.ч., ООО «Север Реахим»).

Дисперсность нанесенного металла (D_{CO}) измеряли с использованием метода импульсной хемосорбции CO при комнатной температуре на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics). Перед измерением дисперсности восстановленные образцы предварительно обрабатывали в токе смеси, содержащей 10% H_2 в Ar, в температурно-программируемом режиме в интервале температур $30–120^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$), регистрируя сигналы катарометра.

В экспериментах по гидрированию использовали 1 мас%-ный раствор хлорбензола (ч., ЗАО «Вектон»), растворитель — смесь этанола (альфа, ООО «Риал») и дистиллированной воды в объемном соотношении 1:1. Предварительно проводили активацию катализатора (1 г) в 50 мл водного раствора, содержащего 0.404 г NaOH, при давлении 0.5 МПа, температуре 50°C в течение 30 мин, затем в реактор добавляли 1 мл хлорбензола и 50 мл этанола. Реакцию гидродехлорирования проводили при давлении 2 МПа, температуре 90°C в течение 30 мин на лабораторной установке, представляющей собой автоклав с магнитной мешалкой. Скорость перемешивания составляла $1300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Количество поглощаемого водорода регистрировали каждую минуту при помощи регулятора расхода EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech).

Экспериментальные данные представляли в виде зависимости количества поглощенного водорода (ммоль) от времени. Удельную каталитическую активность образцов (УКА, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) рассчитывали как отношение скорости поглощения водорода к единице массы активного компонента катализатора. Скорость определяли из тангенса угла наклона на прямолинейном участке графической зависимости количества поглощенного водорода от времени.

Идентификацию продуктов гидрирования проводили по результатам ЯМР ^{13}C . Спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Avance-400 (Bruker) в импульсном режиме. Количественный анализ выполняли методом газожидкостной хроматографии на приборе Хромос GC-1000 (ООО «Хромос Инжиниринг»). Хроматографический анализ проводили на капиллярной колонке DB-1 (диметилсилоксан в качестве неподвижной жидкой фазы; $L = 100 \text{ м}$; $d = 0.25 \text{ мм}$) с пламенно-ионизационным детектором. Пики на хроматограмме идентифицировали по времени удерживания компонентов. Концентрации компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации.

Конверсию хлорбензола X (%) рассчитывали по формуле

$$X = (c_0 - c_x) / c_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация хлорбензола, c_x — конечная концентрация хлорбензола.

Селективность образования бензола S (%) рассчитывали по формуле

$$S = (c_b / \Sigma c) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_b — концентрация бензола, Σc — суммарная концентрация продуктов реакции.

Обсуждение результатов

Образцы углерод-минеральных материалов, полученные из сапропелей органического и минерального типа (УМ-О и УМ-М), различаются соотношением углеродного и минерального компонентов. На микроизображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), можно наблюдать более светлые области низкой плотности, относящиеся к углеродной матрице, доля которых выше в случае образца УМ-О (рис. 1, в, г), и более контрастные фрагменты, соответствующие минеральным компонентам. В составе минеральной части при-

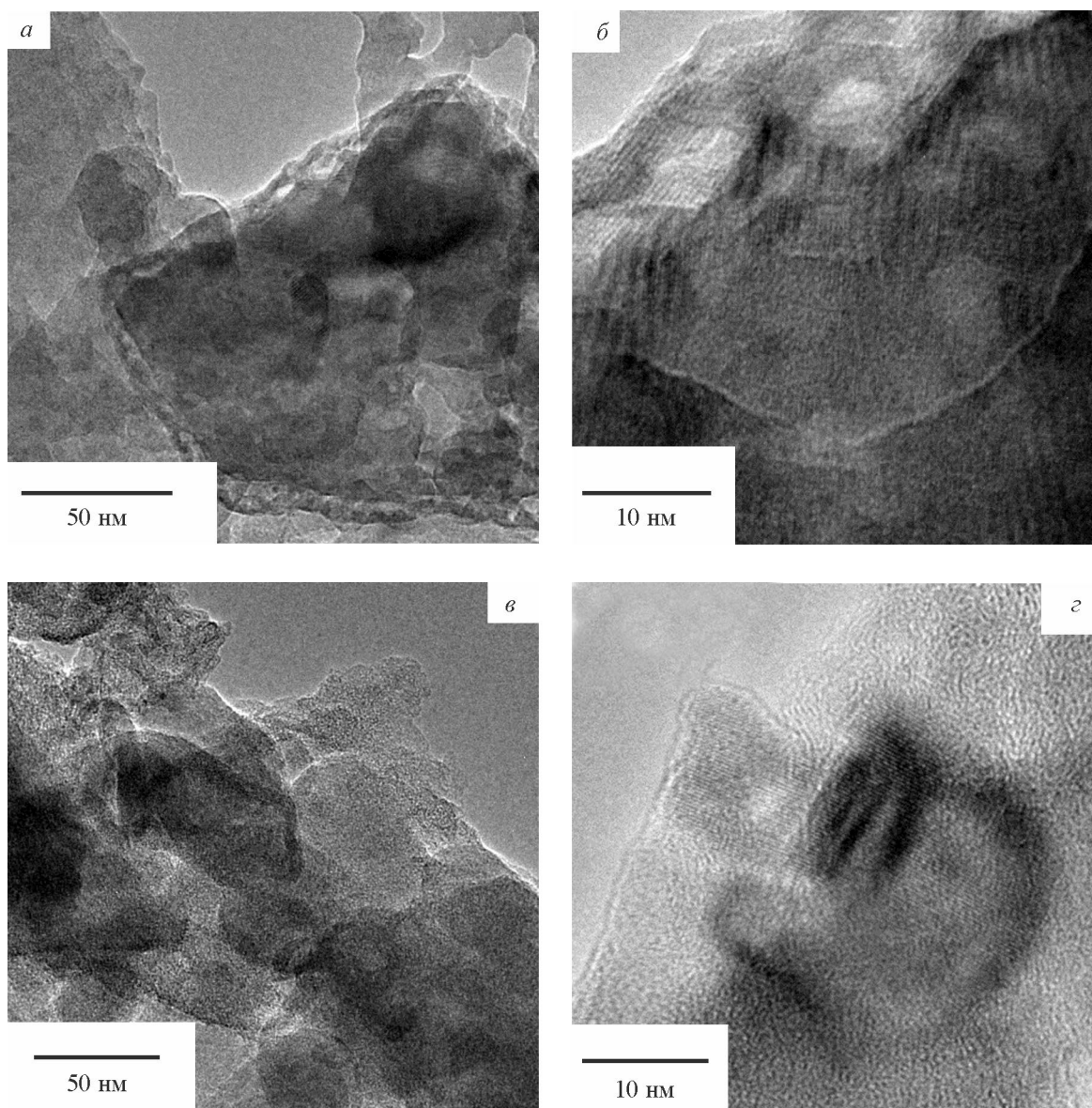


Рис. 1. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, образцов углерод-минеральных материалов, синтезированных из минерального (а, б) и органического (в, г) сапропелей.

сутствуют оксиды различного состава, содержащие кремний, алюминий, железо, кальций и др.

Различие состава образцов УМ-О и УМ-М определяет различие их текстурных характеристик (табл. 1). За счет большего содержания углерода образец УМ-О обладает более развитой поверхностью ($95 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с УМ-М ($62 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), хотя оба образца являются крупнопористыми с долей макропор порядка 40 отн%. Поскольку характер пористой структуры влияет на процессы формирования металлических центров и их стабилизацию на поверхности, а также играет важную роль в процессах массопереноса в ходе реакции [22], была проведена обработка образцов водяным паром для изменения соотношения пор различного диаметра. Данный метод модифицирования оказался более эффективным в случае образца УМ-О и привел к значительному росту (более чем в 2 раза) удельной поверхности. Вероятно, за счет трансформации углеродной части вследствие частичного окисления аморфного углерода, удаления гетероатомов азота и серы в виде их оксидов [14] происходит формирование пор меньшего размера: в случае образца УМ-О_{акт} наблюдается значительное увеличение доли микропор при соответствующем уменьшении доли макропор (табл. 1). Хотя обработка водяным паром образца УМ-М не привела к изменению удельной поверхности, произошло перераспределение размеров пор в сторону большего вклада мезопор, доля которых в образце УМ-М_{акт} достигла 80%. В результате окислительных процессов, связанных с частичным разрушением углеродной составляющей, в случае обоих образцов наблюдается увеличение зольности.

Следует отметить, что паровая обработка не привела к заметным изменениям кислотно-основных свойств поверхности: наблюдается близкая и незначительная ($0.03\text{--}0.04 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) концентрация функциональных групп кислотного типа. В целом поверхность образцов исследованных УМ характеризуется основными свойствами, и рН точки нулевого заряда находится в диапазоне 9.6–11.6.

Синтезированные образцы углерод-минеральных материалов были использованы в качестве носителей для Pd-содержащих катализаторов. Заданное содержание Pd составляло 0.5 мас%, фактическое, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии после прокалики и растворения образцов, составляло 0.37–0.49 мас%. Установленные различия в содержании палладия, связанные, вероятно, с различиями в сорбционной способности образцов, в дальнейшем были учтены при сравнении активности катализаторов.

Для сравнения активности катализаторов были выбраны условия, обеспечивающие невысокие конверсии хлорбензола (длительность реакции — 30 мин). Сопоставление образцов проводилось по величинам конверсии и по скорости реакции, отнесенной к количеству введенного палладия (рис. 2, табл. 2). Метод хемосорбции молекул СО не позволил выявить влияние природы и предобработки носителя на дисперсность палладия, значения D_{CO} были близки для всех образцов и не превышали 10%. Следует отметить, что селективность образования бензола в присутствии всех изучаемых катализаторов выше 97%.

Образцы Pd/УМ-М и Pd/УМ-О показали сопоставимую активность, что подтверждается близкими значениями конверсии хлорбензола и скорости поглощения водорода (табл. 2; рис. 2, кривые 1 и 3). Однако предварительная паровая активация УМ-О и УМ-М носителей различным образом повлияла на поведение катализаторов в данной реакции: образец Pd/УМ-О_{акт} при близкой начальной скорости быстро потерял активность, конверсия хлорбензола уменьшилась в 2 раза (рис. 2, кривая 4). Данный эффект наблюдается для катализаторов с высокой долей микропор, когда локализованный в них активный компонент становится недоступным для реагента [23, 24]. Катализатор Pd/УМ-М_{акт}, наоборот, показал

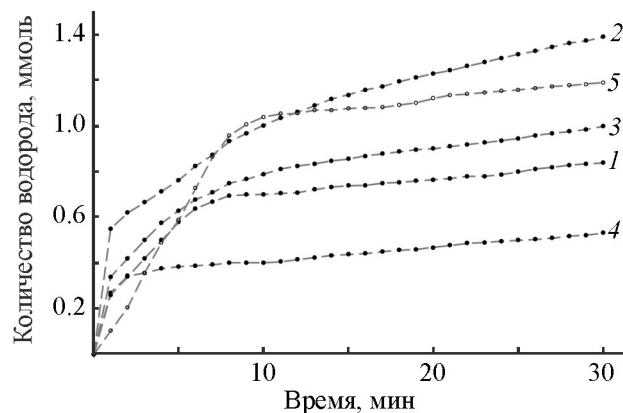


Рис. 2. Кривые поглощения водорода (2 МПа, 90°C, 30 мин, этанол:вода = 1:1) при использовании палладиевых катализаторов, нанесенных на углерод-минеральный носитель, полученный: 1 — карбонизацией сапропеля минерального типа; 2 — карбонизацией сапропеля минерального типа, активированный водяным паром; 3 — карбонизацией сапропеля органического типа; 4 — карбонизацией сапропеля органического типа, активированный водяным паром; 5 — карбонизацией сапропеля минерального типа (реакция гидрохлорирования проводилась: 1–4 — в присутствии NaOH, 5 — в отсутствие NaOH).

Таблица 1
Характеристики носителей

Образец	Удельная поверхность $S_{БЭГ}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Доля пор, % (объем пор, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$)			Суммарное количество кислотных групп $[\text{O}^-]$, ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$	Точка нулевого заряда	Зольность A_{daf} , %
			микро- (<2 нм)	мезо- (2–50 нм)	макро- (50–600 нм)			
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля минерального типа	62	0.16	Не обнаружено	63(0.10)	37 (0.06)	Не обнаружено	11.6	87.5
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля минерального типа, активированный водяным паром	62	0.21	1 (0.004)	78 (0.11)	21 (0.03)	0.04	10.5	94.1
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля органического типа	95	0.19	5 (0.01)	53 (0.10)	42 (0.08)	0.03	9.6	53.5
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля органического типа, активированный водяным паром	225	0.22	27 (0.06)	59 (0.13)	14 (0.03)	0.03	10.1	60.1
Сибунит	476	0.65	2 (0.01)	85 (0.55)	13 (0.09)	0.06	5.8	0.04

Таблица 2

Характеристики реакции гидрохлорирования хлорбензола в присутствии палладиевых катализаторов на основе углерод-минеральных материалов

Катализатор носитель	содержание Pd, мас. %	Время реакции, мин	Количество поглощенного водорода, ммоль	Конверсия хлорбензола, %	Селективность образования бензола, %	Удельная каталитическая активность УКА, ммоль $\cdot \text{гPd}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
Карбонизованный сапропель минерального типа	0.49	30	0.84	8	99.1	27.9
Карбонизованный сапропель минерального типа, активированный водяным паром	0.37	30	1.39	14	98.3	28.9
Карбонизованный сапропель органического типа	0.37	30	1.01	10	99.2	30.5
Карбонизованный сапропель органического типа, активированный водяным паром	0.44	30	0.53	5	97.4	1.4
Сибунит	0.39	30	7.71	77	98.1	70.5
Карбонизованный сапропель органического типа	0.37	300	—	52	99.1	30.3
Карбонизованный сапропель минерального типа	0.49	300	—	64	99.1	28.1
Карбонизованный сапропель минерального типа*	0.49	30	1.09	11	98.4	31.1

Примечание. «—» — количество водорода, поглощенного за 300 мин, не фиксировалось.
* Реакция гидрохлорирования проводилась без добавления NaOH.

максимальную активность в ряду исследованных углерод-минеральных материалов. Вероятно, мезопористая структура, сформированная при большем содержании минеральной компоненты, способствовала более однородному распределению активного металла при его высокой доступности. Исследование специально приготовленного катализатора на мезопористом носителе — углеродном материале Сибунит, обладающем, кроме того, существенно более развитой поверхностью (табл. 1), показало его высокую активность в данной реакции. Это подтверждает влияние структуры носителя на активность катализатора в данной жидкофазной реакции и определяет дальнейшее направление исследований, связанных с получением углерод-минеральных материалов из сапропеля для синтеза катализаторов.

Безусловно, Сибунит, обладающий уникальной текстурой, формируемой в процессе многостадийного темплатного синтеза из дисперсного углерода [25], как и другие синтетические углеродные носители с заданной однородной структурой, являются более эффективными носителями для катализаторов гидродегидрохлорирования [26, 27]. Однако дешевые углерод-минеральные материалы из сапропеля, несмотря на неоднородности структуры и состава, характерные для материалов из природного сырья, также могут рассматриваться в качестве перспективного материала для получения носителей катализаторов, а выбор условий их синтеза и модифицирующих обработок позволяет регулировать текстурные и адсорбционные свойства. При использовании синтезированных в данной работе катализаторов более высоких значений конверсии хлорбензола можно достичь, увеличив продолжительность каталитического эксперимента. Так, проведение реакции в течение 5 ч позволило увеличить конверсию от 10, 8% до 52 и 64% для образцов 0.37% Pd/УМ-О и 0.49% Pd/УМ-М соответственно.

Благодаря присутствию в составе минеральной части сапропелей катионов щелочных и щелочноземельных металлов, углерод-минеральные носители характеризуются основными свойствами поверхности и могут быть востребованы для процессов, требующих подавления кислотно-катализируемых реакций. При проведении реакции гидродегидрохлорирования хлорбензола основные свойства реакционной среды также важны, поэтому в состав растворителя добавляется стехиометрическое количество NaOH для нейтрализации образующейся HCl. В нашем случае роль центров нейтрализации могут играть основные центры поверхности носителя, которые формируются с участием катионов кальция, магния, натрия и

др., содержащихся в составе углерод-минеральных материалов.

Для подтверждения данного предположения был выполнен эксперимент без добавления NaOH с использованием катализатора 0.49% Pd/УМ-М (рН_{ТНЗ} 11.6). За 30 мин конверсия хлорбензола составила 11%, значения скорости реакции и удельной каталитической активности также не уменьшились (табл. 2). Следовательно, использование катализатора на основном носителе в исследуемой реакции позволяет избежать дополнительного введения NaOH без снижения активности. В работе [28] был проведен аналогичный эксперимент. Показано, что при использовании в качестве носителя палладиевого катализатора (1% Pd) Сибунита, не содержащего основных центров, отсутствие NaOH в реакционной среде привело к снижению конверсии в 1.6 раза.

Выводы

Установлено влияние химического состава исходного сапропеля и модифицирования углерод-минеральных материалов на структуру носителя и активность палладиевого (0.5 мас%) катализатора в превращении хлорбензола и показано, что обработка водяным паром образца с преобладанием органической составляющей способна увеличивать его удельную поверхность более чем в 2 раза. Формирование мезопористой структуры в образцах Pd/УМ-О и Pd/УМ-М привело к достижению максимальной (за 5 ч) конверсии хлорбензола 52 и 64% соответственно. Основные свойства носителей данного типа позволяют осуществлять реакцию без дополнительного введения гидроксида натрия, что является неоспоримым преимуществом исследуемых систем.

Дальнейшее развитие работы с целью повышения эффективности катализаторов на основе доступных углерод-минеральных материалов из сапропеля для процесса утилизации хлорорганических соединений предполагает формирование носителя с мезопористой структурой и основными свойствами, позволяющего обеспечить высокодисперсное состояние частиц палладия.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» и Омского центра коллективного пользования СО РАН.

Авторы благодарят к.х.н., н.с. ЦНХТ Р. Р. Измайлова за определение химического состава образцов,

инженера ЦНХТ Г. Г. Савельеву за определение текстурных характеристик, электроника 1 категории ЦНХТ С. Н. Евдокимова за исследование продуктов гидрирования методом ЯМР, м.н.с. ЦНХТ Т. И. Гуляеву за определение дисперсности палладия, к.х.н., в.н.с. ЦНХТ М. В. Тренихина за помощь в изучении образцов методом ПЭМ, м.н.с. ЦНХТ Е. А. Райскую за предоставление образца Сибунита, к.х.н., с.н.с. ЦНХТ О. И. Кривонос за помощь в обсуждении результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Терехова Елена Николаевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8555-8043>

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>

Список литературы

- [1] Rani M., Shanker U., Jassal V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review // *J. Environ. Manag.* 2017. V. 190. P. 208–222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.068>
- [2] El-Sheikh M. A., Hadibarata T., Yuniarto A., Sathishkumar P., Abdel-Salam E. M., Alatar A. A. Role of nanocatalyst in the treatment of organochlorine compounds — A review // *Chemosphere*. 2021. V. 268. ID 128873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128873>
- [3] Sanad M. M. S., Gaber S. E., El-Aswar E. I., Farahat M. M. Graphene-magnetite functionalized diatomite for efficient removal of organochlorine pesticides from aquatic environment // *J. Environ. Manag.* 2023. V. 330. ID 117145. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117145>
- [4] Dzhabarov E. G., Petrukhina N. N., Zakharyan E. M. Hydrodechlorination of a two-component mixture of chloroaromatic compounds in the presence of an unsupported sulfide catalyst // *Mendelev Commun.* 2023. V. 33. N 6. P. 839–840. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.10.033>
- [5] Mishakov I. V., Bauman Y. I., Brzhezinskaya M., Netskina O. V., Shubin Y. V., Kibis L. S., Stoyanovskii V. O., Larionov K. V., Serkova A. N., Vedyagin A. A. Water purification from chlorobenzenes using heteroatom-functionalized carbon nanofibers produced on self-organizing Ni–Pd catalyst // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 3. ID 107873. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107873>
- [6] Klovov S. V., Lokteva E. S., Golubina E. V., Maslakov K. I., Levanov A. V., Chernyak S. A., Likholobov V. A. Effective Pd/C catalyst for chlorobenzene and hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Catal. Commun.* 2016. V. 77. P. 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.013>
- [7] Zhu H., Xu F., Zhao J., Jia L., Wu K. Catalytic hydrodechlorination of monochloroacetic acid in wastewater using Ni–Fe bimetal prepared by ball milling // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 14299–14306. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4675-4>
- [8] Ardila A. A. N., Reyes J., Arriola E., Hernández J. A., Fuentes G. A. Liquid-phase chloroform hydrodechlorination catalyzed by Pd/TiO₂–Na // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 497. P. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.045>
- [9] Локтева Е. С., Голубина Е. В., Антонова М. В., Клоков С. В., Маслаков К. И., Егоров А. В., Лихолобов В. А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 6. С. 753–762. <https://doi.org/10.7868/S0453881115060106>
[Lokteva E. S., Golubina E. V., Antonova M. V., Klovov S. V., Maslakov K. I., Egorov A. V., Likholobov V. A. Chlorobenzene hydrodechlorination catalyst prepared via the pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. N 6. P. 764–773. <https://doi.org/10.1134/S0023158415060099>]
- [10] Mendes L. D., Bernardi G., Elias W. C., de Oliveira D. C., Domingos J. B., Carasek E. A green approach to DDT degradation and metabolite monitoring in water comparing the hydrodechlorination efficiency of Pd, Au-on-Pd and Cu-on-Pd nanoparticle catalysis // *Sci. Total. Environ.* 2021. V. 760. ID 143403. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143403>
- [11] Liu S., Fernandez-Ruiz C., Iglesias-Juez A., Martin-Martinez M., Bedia J., Marini C., Agostini G., Rodriguez J. J., Gómez-Sainero L. M. Structure sensitivity reaction of chloroform hydrodechlorination to light olefins using Pd catalysts supported on carbon nanotubes and carbon nanofibers // *J. Colloid. Interf. Sci.* 2023. V. 648. P. 427–439. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.169>

- [12] Netskina O. V., Komova O. V., Tayban E. S., Oderova G. V., Mukha S. A., Kuvshinov G. G., Simagina V. I. The influence of acid treatment of carbon nanofibers on the activity of palladium catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of dichlorobenzene // *Appl. Catal. A: General*. 2013. V. 467. P. 386–393.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.046>
- [13] Simagina V. I., Netskina O. V., Tayban E. S., Komova O. V., Grayfer E. D., Ischenko A. V., Pazhetnov E. M. The effect of support properties on the activity of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 379. N 1–2. P. 87–94.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.011>
- [14] Терехова Е. Н., Лавренов А. В., Шилова А. В., Киреева Т. В., Савельева Г. Г., Тренихин М. В., Бельская О. Б. Получение пористых углерод-минеральных материалов методом химической обработки продуктов карбонизации сапропеля // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 12. С. 1663–1670.
<https://www.elibrary.ru/zwfkdj>
[Terekhova E. N., Lavrenov A. V., Shilova A. V., Kireeva T. V., Saveleva G. G., Trenikhin M. V., Belskaya O. B. Preparation of porous carbon–mineral materials by chemical treatment of sapropel carbonization products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 12. P. 1990–1997.
<https://doi.org/10.1134/S107042721712014X>].
- [15] Krivonos O. I., Belskaya O. B. A New waste-free integrated approach for sapropel processing using supercritical fluid extraction // *J. Supercritical Fluids*. 2020. V. 166. ID 104991.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104991>
- [16] Штин С. М. Озерные сапропели и их комплексное освоение. М.: МГТУ, 2005. С. 305–324.
- [17] Терехова Е. Н., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Муромцев И. В., Непомнящий А. А., Бельская О. Б. Углерод-минеральные материалы на основе сапропеля как носители для катализаторов превращения крупных органических молекул // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 2. С. 260–268.
<https://doi.org/10.7868/s0453881118020156>
[Terekhova E. N., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Muromtsev I. V., Nepomnyashchii A. A., Belskaya O. B. Sapropel-based carbon mineral materials as catalyst supports for transformation of large Organic molecules // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. N 2. P. 237–245.
<https://doi.org/10.1134/S0023158418020143>].
- [18] Terekhova E. N., Belskaya O. B. Synthesis and study of bimetallic catalysts based on carbon–mineral materials derived from sapropel // *AIP Conf. Proceedings*. 2019. V. 2141. ID 020014.
<https://doi.org/10.1063/1.5122033>
- [19] Кохановская О. А., Бакланова О. Н., Княжева О. А., Лавренов А. В., Дроздов В. А., Леонтьева Н. Н., Тренихин М. В., Сырьева А. В. Применение термоокислительной обработки для регулирования текстурных характеристик технического углерода // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2023. Т. 31. № 1. С. 32–39.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2023436>
[Kokhanovskaya O. A., Baklanova O. N., Knyazheva O. A., Lavrenov A. V., Drozdov V. A., Leont'yeva N. N., Trenikhin M. V., Syrieva A. V. Thermal-oxidative treatment to control the texture characteristics of carbon black // *Chem. Sustain. Develop.* 2023. V. 31. P. 32–39.
<https://doi.org/10.15372/CSD2023>].
- [20] Park J., Regalbuto J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness // *J. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 175. N 1. P. 239–252.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1452>
- [21] Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon*. 1994. V. 32. N 5. P. 759–769.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- [22] Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Солодовниченко В. С., Гуляева Т. И., Кряжев Ю. Г., Лихолобов В. А. Палладиевый катализатор гидрирования на основе пористого углеродного материала, полученного при дегидрохлорировании хлорполимера // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 2. С. 223–227.
<https://doi.org/10.7868/S0453881116020064>
[Mironenko R. M., Belskaya O. B., Solodovnichenko V. S., Gulyaeva T. I., Kryazhev Y. G., Likholobov V. A. Palladium hydrogenation catalyst based on a porous carbon material obtained upon the dehydrochlorination of a chloro polymer // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. N 2. P. 229–233.
<https://doi.org/10.1134/S0023158416020063>].
- [23] Okhlopko L. B., Lisitsyn A. S., Likholobov V. A., Gurrath M., Boehm H. P. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides: Influence of pore structure of the support // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 204. P. 229–240.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00534-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00534-2)
- [24] Okhlopko L. B., Lisitsyn A. S., Boehm H. P., Likholobov V. A. On metal blocking in micropores of carbon supports // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. V. 71. P. 165–171.
<https://doi.org/10.1023/A:1010367123342>
- [25] Плаксин Г. В. Пористые углеродные материалы типа Сибунита // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2001. Т. 9. № 5. С. 609–620.
<https://www.elibrary.ru/rxjejr>
- [26] Мехеев А. В., Первова М. Г., Таран О. П., Симакова И. Л., Пармон В. Н., Саморукова М. А., Боярский В. П., Жеско Т. Е., Салоутин В. И., Ятлук Ю. Г. Жидкофазное дехлорирование ток-

- сичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе «Сибунита» // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2011. Т. 19. № 2. С. 179–186. <https://www.elibrary.ru/ozgxwj>
- [Mekhaev A. V., Pervova M. G., Taran O. P., Simakova I. L., Parmon V. N., Samorukova M. A., Boyarskii V. P., Zhesko T. E., Saloutin V. I., Yatlulk Y. Liquid-phase dechlorination of toxic man-made products using nanodispersed palladium catalysts Sibunit // *Chem. Sustain. Develop.* 2011. V. 19. N 2. P. 173–180. <https://www.elibrary.ru/ypcdaf>].
- [27] Мехяев А. В., Бутин Ф. Н., Первова М. Г., Таран О. П., Симакова И. Л., Пармон В. Н. Pd/сибунит как эффективный катализатор переноса водорода в реакции гидродехлорирования полихлор-бифенилов // *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. № 6. С. 912–913. <https://www.elibrary.ru/sectqf>
- [Mekhaev A. V., Butin F. N., Pervova M. G., Taran O. P., Simakova I. L., Parmon V. N. Pd/sibunit as efficient hydrogen transfer catalyst in hydrodechlorination of polychlorobiphenyls // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. N 6. P. 900–901. <https://doi.org/10.1134/S1070428014060244>].
- [28] Simagina V. I., Tayban E. S., Grayfer E. D., Gentsler A. G., Komova O. V., Netskina O. V. Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene by molecular hydrogen: The influence of reaction medium on process efficiency // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 11. P. 2107–2114. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-12>
-

МЕЗОПОРИСТЫЕ ТИТАНАТЫ МАГНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© И. В. Мацукевич^{1,*}, Н. В. Кулинич^{2,**}, Е. Бельжин³

¹ Центр функционального и поверхностно-функционализированного стекла (FunGlass),
Студенческая 2, Тренчин, Словакия, 91150

² Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Сурганова 9/1, г. Минск, Беларусь, 220072

³ Университет Нови Сада, Доситея Обрадовича 3, Нови-Сад, Сербия, 21102
E-mail: * iryana.matsukevich@tnuni.sk; ** kulinich.55@yandex.by

Поступила в Редакцию 19 февраля 2024
После доработки 21 марта 2024 г.
Принята к публикации 5 апреля 2024 г.

Гетероструктурные мезопористые материалы $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ с удельной поверхностью 22.0–28.4 м²·г^{–1} и средним диаметром пор 17–24 нм получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных водных растворов, исследован их фазовый состав и микроструктура. Изучена их эффективность в процессах фотокаталитического окисления полициклических ароматических углеводородов под воздействием естественного солнечного света и установлено, что наибольшая степень фотокаталитического окисления флуорена, пирена и бензапирена (80, 68 и 53% соответственно) в присутствии нанокompозита $\text{TiO}_2|\text{MgTi}_2\text{O}_5|\text{MgTiO}_3$ под действием естественного солнечного света достигается с дозой фотокатализатора 1 мг·л^{–1} и при pH 7.

Ключевые слова: титанат магния; фотокатализатор; микроструктура; адсорбционные свойства; мезопористый порошок; полициклические ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S004446182401002X; EDN: FDJTVV

Титанаты магния используются в авиационной и космической отраслях в качестве пигментов и компонентов конденсаторных материалов ввиду своих диэлектрических свойств [1]. Метатитанаты с перовскитной структурой MTiO_3 (M = Sr, Ba, Mg и т. д.) содержат кислородные вакансии и вакансии М-позиций из-за их собственной нестехиометрии [2], что повышает эффективность фотоиндуцированного разделения пары электрон–дырка (e^-/h^+), а также облегчает миграцию пар e^-/h^+ из объема на поверхность [3, 4]. Таким образом, MgTiO_3 относится к фотокаталитическим полупроводникам с шириной запрещенной зоны от 2.8 до 3.7 эВ [5–8].

Работы последних лет [7–9] демонстрируют высокую фотокаталитическую активность композитов на основе титанатов магния в процессах фотодегradации органических примесей под воздействием видимого света. Установлено высокое значение сорбционной

емкости наноструктурного композита на основе титаната магния с удельной поверхностью 152 м²·г^{–1} по отношению к ионам свинца — 241 мг·г^{–1} [10]. Синергические эффекты, наблюдаемые в гетероструктурных фотокатализаторах $\text{TiO}_2\text{--MgTiO}_3$, приводящие к устойчивому разделению e^-/h^+ -пары за счет текстурирования поверхности порошка, являются причиной значительного повышения фотокаталитической активности по сравнению с TiO_2 со структурой анатаза [11]. Вышеперечисленные факты свидетельствуют о возможности использования мезопористых нанокompозитов на основе титаната магния в качестве катализаторов процессов фотоокисления органических примесей, например полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые являются одной из повсеместно распространенных групп загрязнителей окружающей среды. В основном такие соединения накапливаются в почвах и донных отло-

жениях (см., например, работу [12]). Помимо прямого фотолиза, вызванного поглощением солнечного света, фоторазложение органических загрязнителей может происходить косвенным путем посредством сенсibilизированного фотолиза [13, 14].

Цель работы — оценка возможности использования мезопористых нанокомпозитов на $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ в качестве катализаторов процессов фотоокисления полициклических ароматических углеводородов под воздействием видимого света. Задачи исследования — получение мезопористых нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных водных растворов, изучение их состава, микроструктуры и морфологии, исследование эффективности фотодегradации полициклических ароматических углеводородов (флуорен, пирен, бензапирен) под воздействием естественного видимого света в присутствии фотокатализаторов на основе титаната магния.

Экспериментальная часть

Композиционные материалы в системе $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных водных растворов с использованием в качестве исходных компонентов метатитановой кислоты H_2TiO_3 (ч., ЗАО «Вектон»), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (х.ч., АО «База № 1 химреактивов»), глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ч.д.а., АО «База № 1 химреактивов») по методике, описанной в работе [15], в условиях самоорганизации ограничений роста частиц [16]. Финишную термообработку проводили при температуре 750°C в течение 5 ч с получением порошка белого цвета.

Характеризацию образцов (табл. 1) проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, АО «Инновационный центр «Буревестник»), CuK_α -излучение), микроструктуру порошков исследовали при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Шотки JSM 7600F (JEOL, Ltd) с пространственным разрешением около 1 нм. Размеры кристаллитов оценивали по уширениям рентгеновских дифракционных пиков с помощью формулы Дебая–Шеррера. Насыпную плотность измеряли в соответствии с ГОСТ 19440–94.*

* ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.

Адсорбционные свойства образцов изучали на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics Instrument Corporation) из изотерм низкотемпературной (-196°C) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли одноточечным и многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($A_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Удельный объем пор ($V_{\text{сп}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), средний диаметр пор ($D_{\text{сп}}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнера–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы и модель цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 100°C и остаточном давлении $133.3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Исследование фотокаталитической активности проводили в процессах фотодегradации полициклических ароматических углеводородов [флуорен (ч.д.а., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, № 128333), пирен (ч.д.а., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, № 82648), бензапирен (ч., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, № B1760) с исходной концентрацией 2 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$] под воздействием солнечного света. Изменение концентрации полициклических ароматических углеводородов контролировали с помощью газового хроматографа Agilent 7890 с масс-спектрометром MSD 5975C с использованием колонки HP-5MS (J&W Scientific) в соответствии с методом EPA 8270C.** Степень фотодегradации (разрушения) органических загрязнителей (φ , %) под действием солнечного света и в присутствии катализатора рассчитывали по формуле

$$\varphi = (1 - c_n/c_0) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 — исходная концентрация раствора, c_n — концентрация полициклических ароматических углеводородов по истечении 24 ч облучения солнечным светом. Время облучения указано без учета темного времени суток.*** Важно отметить, что данный эксперимент проводили в летнее время года в хорошо освещенном помещении (без дополнительных источников света). Температуру окружающей среды и интенсивность освещения поддерживали на уровне $29.3 \pm 3.8^\circ\text{C}$ и $348 \pm 97 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно.

Обсуждение результатов

Основными фазами композитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$, полученных методом самораспространяющегося вы-

** EPA 8270C. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

*** Интенсивность освещения до $251 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$.

сокотемпературного синтеза из водных растворов после финишной термообработки при температуре 750°C, являются MgTiO_3 с перовскитной структурой, MgTi_2O_5 со структурой псевдобрукита, для которого характерно сильное искажение катионных центров, и Mg_2TiO_4 , который имеет структуру шпинели. Для некоторых образцов характерно присутствие примесной фазы TiO_2 со структурой рутила (рис. 1).

Титанат магния MgTiO_3 имеет ячеистую микроструктуру с развитой системой пор (рис. 2), которая сформирована в результате выделения большого объема газообразных продуктов в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Значения насыпной плотности заметно увеличиваются с увеличением содержания TiO_2 в составе гетерооксидных систем, при этом минимальное значение характерно для образца $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$ и составляет $0.07 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (табл. 1).

Изотермы адсорбции–десорбции азота нанокмппозитов на основе титаната магния относятся к четвертому типу изотерм по классификации IUPAC, характерному для мезопористых адсорбентов с размером пор $2 \leq D \leq 50 \text{ нм}$ (рис. 3). Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота имеют выраженные петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, соответствующие типу НЗ, обусловленному нежесткими агрегатами пластинчатых частиц, и не имеющие плато при высоких значениях относительного давления P/P_0 . Форма петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах (рис. 3, а) характерна для цилиндрических и щелеобразных мезопор.

Площадь петель гистерезиса увеличивается с ростом содержания TiO_2 , что свидетельствует об увеличении пористости в данном ряду (рис. 3). На этом основании можно предположить, что добавление TiO_2 к MgO приводит к облегчению порообразо-

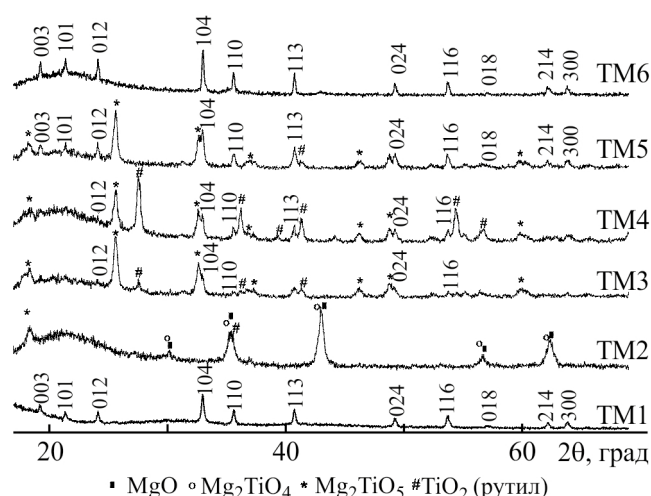


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы мезопористых композиционных материалов $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ после финишной термообработки при 750°C.

TM1 — $\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, TM2 — $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$, TM3 — $2\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, TM4 — $3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, TM5 — $3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$, TM6 — $3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$; индексы Миллера указаны для фазы MgTiO_3 .

вания в процессе синтеза. Значения удельной поверхности и среднего диаметра пор исследованных образцов зависят от состава и изменяются в диапазонах $22.0\text{--}28.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $17\text{--}24 \text{ нм}$ соответственно (табл. 2).

Кривые распределения мезопор по размерам демонстрируют гомогенность мезопор исследованных образцов с преобладающими диаметрами $10\text{--}30 \text{ нм}$. Наиболее однородно мезопористым из изученных является образец TM4 состава $3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, имеющий наибольший средний диаметр пор — 24 нм (табл. 2).

Исследование процесса фотокаталитического окисления полициклических ароматических угле-

Таблица 1
Характеристика образцов $\text{TiO}_2\text{--MgO}$

Образец	Брутто-формула (заданный состав)	Фазовый состав	Насыпная плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Размер кристаллитов, нм
TM1	$\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$	MgTiO_3	0.17	43
TM2	$\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$	MgO , Mg_2TiO_4 , TiO_2 (пр.)	0.07	—
TM3	$2\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$	MgTiO_3 , MgTi_2O_5 , TiO_2	0.19	31
TM4	$3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$	MgTi_2O_5 , MgTiO_3 , TiO_2	0.57	—
TM5	$3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$	MgTi_2O_5 , MgTiO_3 , TiO_2	0.16	55
TM6	$3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$	MgTiO_3 , Mg_2TiO_4	0.13	46

Примечание. Выделенные в таблице формулы соответствуют преобладающим фазам, для которых определены размеры кристаллитов; «—» — композит $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ содержит одну или несколько слабокристаллизованных фаз.

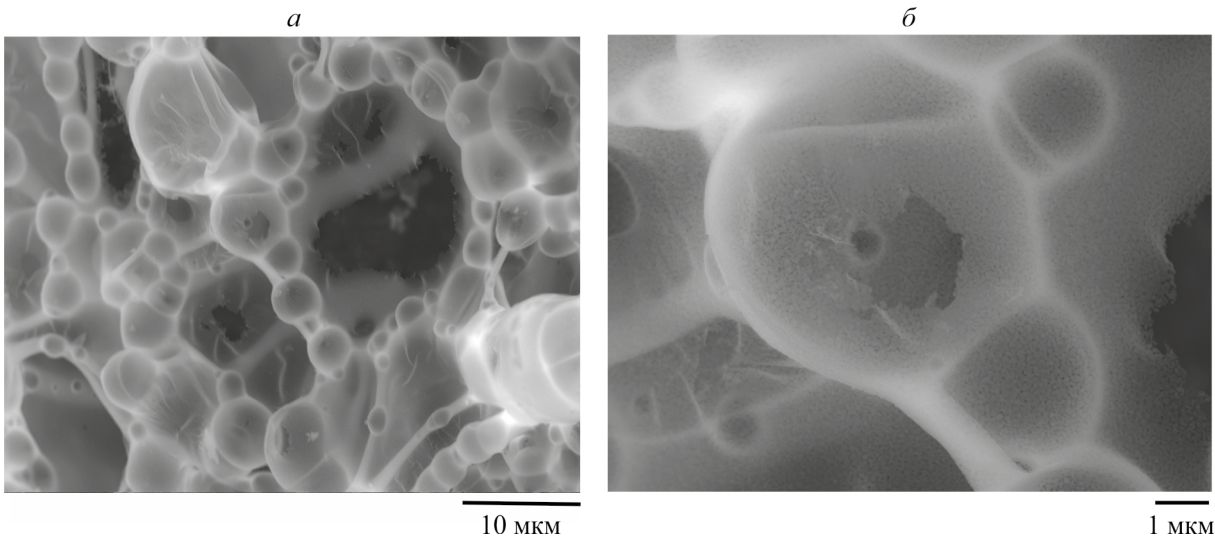


Рис. 2. Электронные микрофотографии титаната магния с заданным составом $\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$.

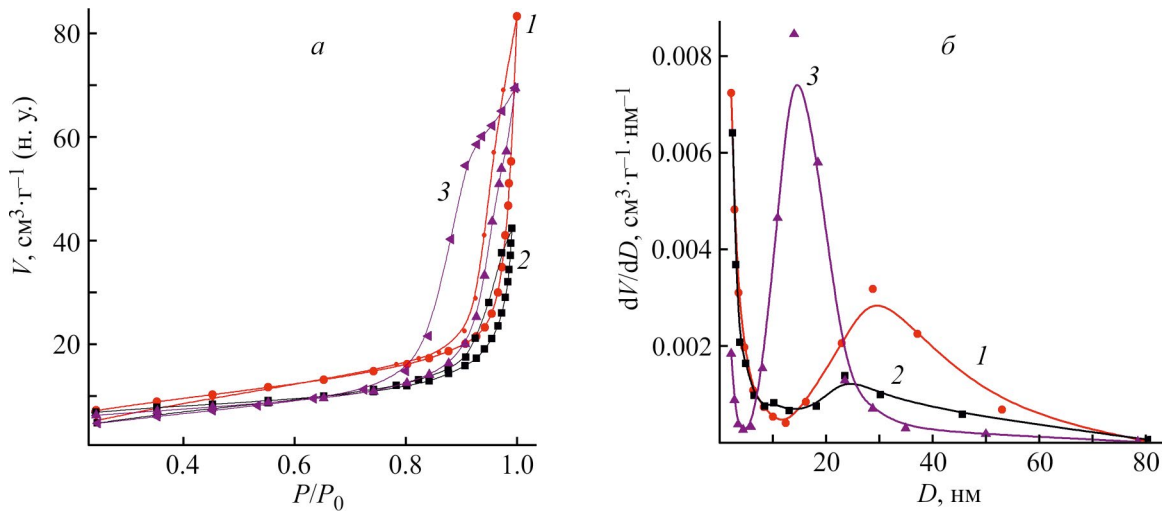


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные распределения мезопор по размерам (б) наноконпозитов $\text{TiO}_2\text{--MgO}$.
1 — $\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$, 2 — $\text{TiO}_2\cdot 4\text{MgO}$, 3 — $3\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$.

Таблица 2
Микроструктурные свойства наноконпозитов на основе титаната магния

Образец	Брутто-формула (заданный состав)	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
TM1	$\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$	28.4	0.13	20
TM2	$\text{TiO}_2\cdot 4\text{MgO}$	24.2	0.06	17
TM4	$3\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$	22.0	0.11	24

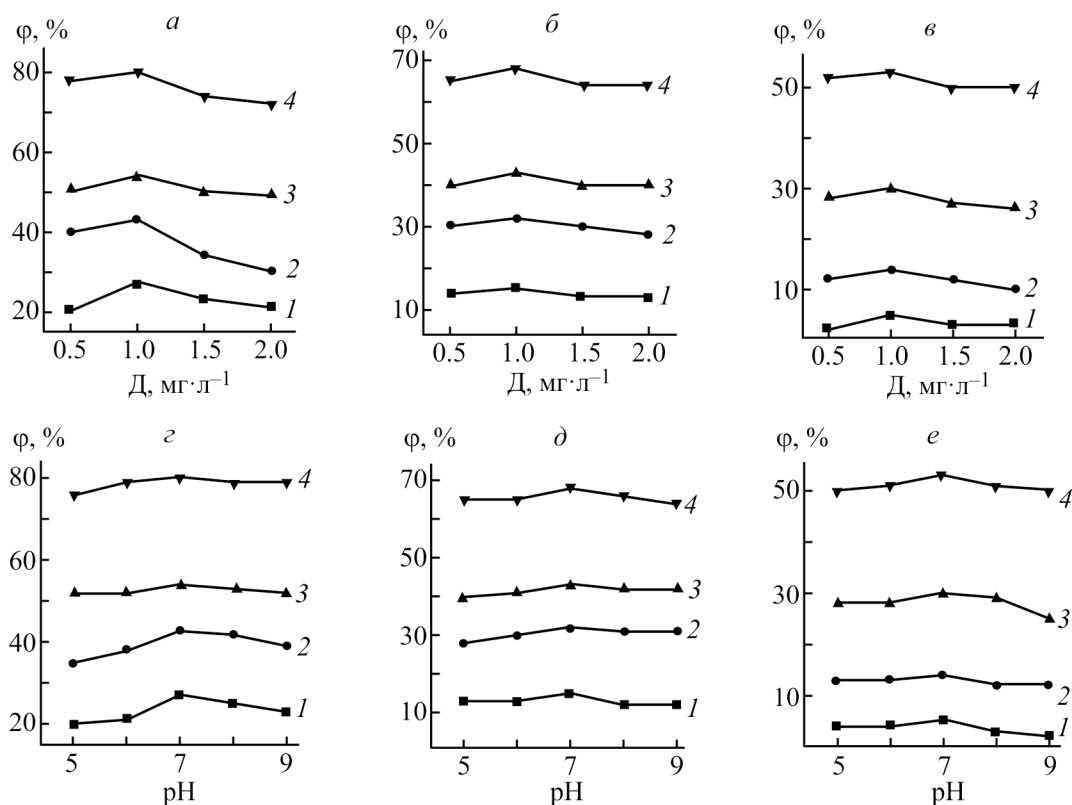


Рис. 4. Степень фотодegradации флуорена (*a*, *z*), пирена (*б*, *д*) и бензапирена (*в*, *е*) под воздействием солнечного света в зависимости от дозы фотокатализатора (*a–в*) и pH (*z–е*).

1 — без фотокатализатора, 2 — $\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, 3 — $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$, 4 — $3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$.

водородов в присутствии композитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ показало, что полученные образцы действительно обладают фотокаталитической активностью на достаточно высоком уровне (рис. 4). Установлено, что наибольшая эффективность разложения полициклических ароматических углеводородов достигается с дозой фотокатализатора $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ и при pH 7. По истечении 24 ч облучения солнечным светом при этих условиях степень фотодegradации в присутствии образца ТМ4, содержащего MgTiO_3 , MgTi_2O_5 , TiO_2 , демонстрирует наибольшие значения — 80, 68 и 53% для флуорена, пирена и бензапирена соответственно. Значительное превосходство гетероструктурного образца ТМ4 можно объяснить следующим образом: за счет согласованных гетеропереходов в системе полупроводниковых оксидов $\text{TiO}_2|\text{MgTi}_2\text{O}_5|\text{MgTiO}_3$ [17, 18] достигается устойчивое разделение e^-/h^+ -пары, что в результате приводит к переносу к поверхности кристаллита зарядов, необходимых для образования $\text{OH}^\bullet$ -радикалов. Кроме того, по сравнению с другими образцами ТМ4 содержит большое количество диоксида титана со структурой рутила, который демонстрирует высокую активность в процессах фотокаталитиче-

ского окисления органических примесей в водных растворах [19].

Выводы

В настоящей работе показана возможность использования мезопористых нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ в качестве катализаторов процессов фотоокисления полициклических ароматических углеводородов. Наибольшая степень фотокаталитического окисления полициклических ароматических углеводородов в присутствии нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ под воздействием естественного солнечного освещения достигается с дозой фотокатализатора $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ и при pH 7. Гетероструктурная система оксидных полупроводников $\text{TiO}_2|\text{MgTi}_2\text{O}_5|\text{MgTiO}_3$ показала высокую степень разложения флуорена, пирена и бензапирена — 80, 68 и 53%. Высокая эффективность образца, содержащего фазы MgTiO_3 , MgTi_2O_5 , TiO_2 , в процессах фотодegradации ПАУ объясняется высоким содержанием диоксида титана со структурой рутила и разделением электронно-дырочных пар за счет согласованных гетеропереходов в системе оксидных полупроводников.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. доценту Т. Ф. Кузнецовой (ИОНХ НАН Беларуси) за анализ изотерм адсорбции–десорбции азота и Л. В. Кульбицкой (ИОНХ НАН Беларуси) за рентгенофазовый анализ образцов. Также коллектив авторов благодарит научного редактора журнала к.х.н. М. Л. Хрущеву за проделанную работу, которая помогла улучшить качество статьи.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках международного белорусско-сербского научно-технического проекта «Разработка и применение для защиты окружающей среды наноструктурных материалов на основе титанатов магния» (2022–2024 гг., договор с БРФФИ № X22СРГ-010). И. В. Мацукевич благодарит за финансовую поддержку Восьмую рамочную программу Европейского Союза по развитию научных исследований и технологий «Горизонт 2020» (грантовое соглашение № 739566).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6686-4213>

Кулинич Наталья Владимировна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2242-3437>

Бельжин Елена, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9269-4377>

Список литературы

- [1] Li D., Wang L., Xue D. Stearic acid gel derived MgTiO₃ nanoparticles: A low temperature intermediate phase of Mg₂TiO₄ // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 492. P. 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.181>
- [2] Wang L., Yang G., Peng S., Wang J., Ji D., Yan W., Ramakrishna S. Fabrication of MgTiO₃ nanofibers by electrospinning and their photocatalytic water splitting activity // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 25882–25890. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.19>
- [3] Li H., Yu J., Gong Y., Lin N., Yang Q., Zhang X., Wang Y. Perovskite catalysts with different dimensionalities for environmental and energy applications: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 307. ID 122716. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122716>
- [4] Yang J., Yang H., Dong Y., Cui H., Sun H., Yin Sh. Fabrication of Cu₂O/MTiO₃ (M = Ca, Sr and Ba) p-n heterojunction for highly enhanced photocatalytic hydrogen generation // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 930. ID 167333. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167333>
- [5] Pradhan G., Maurya S., Pradhan S., Sharma Y. Ch. An accelerated route for synthesis of Glycerol carbonate using MgTiO₃ perovskite as greener and cheaper catalyst // *J. Mol. Catal.* 2023. V. 545. ID 113162. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113162>
- [6] De Haart L. G. J., de Vries A. J., Blasse G. Photoelectrochemical properties of MgTiO₃ and other titanates with the ilmenite structure // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. N 7. P. 817–824. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90042-4)
- [7] Bhagwat U. O., Wu J. J., Asiri A. M., Anandan S. Synthesis of MgTiO₃ nanoparticles for photocatalytic applications // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. P. 788–796. <https://doi.org/10.1002/slct.201803583>
- [8] Kiani A., Nabyouni Gh., Masoumi Sh., Ghanbari D. A novel magnetic MgFe₂O₄–MgTiO₃ perovskite nanocomposite: Rapid photo-degradation of toxic dyes under visible irradiation // *Compos. B. Eng.* 2019. V. 175. ID 107080. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107080>
- [9] Selvamani T., Anandan S., Asiri A. M., Maruthamuthu P., Ashokkumar M. Preparation of MgTi₂O₅ nanoparticles for sonophotocatalytic degradation of triphenylmethane dyes // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 75. ID 105585. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105585>
- [10] Wang X., Cai J., Zhang Y., Li L., Jiang L., Wang Ch. Heavy metal sorption properties of magnesium titanate mesoporous nanorods // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 11796–11800. <https://doi.org/10.1039/C5TA02034D>
- [11] Liu Z., Xu P., Song H., Xu J., Fu J., Gao B., Chu P. K. In situ formation of porous TiO₂ nanotube array with MgTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic activity // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 365. P. 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.06>
- [12] Rotondo L. N., Mora V. C., Temporetti P. F., Beamud S. G., Pedrozo F. L. The use of an algal bioindicator in the assessment of different chemical remediation strategies for PAH-contaminated soils and sediments // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 3. ID 110098. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110098>
- [13] Tu Z., Qi Y., Qu R., Tang X., Wang Z., Huo Z. Photochemical transformation of hexachlorobenzene (HCB) in solid-water system: Kinetics, mechanism

- and toxicity evaluation // *Chemosphere*. 2022. V. 295. ID 133907.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133907>
- [14] Kulak A., Kokorin A. Enhanced titania photocatalyst on magnesium oxide support doped with molybdenum // *Catalysts*. 2023. V.13, N 3. ID 454.
<https://doi.org/10.3390/catal13030454>
- [15] Matsukevich I., Kulak A., Palkhouskaya V., Romanovski V., Jo J. H., Aniskevich Y., Mohamed S. G. Comparison of different methods for $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) synthesis // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2022. V. 97. N 4. P. 1021–1026.
<https://doi.org/10.1002/jctb.6992>
- [16] Almjasheva O. V., Popkov V. I., Proskurina O. V., Gusarov V. V. Phase formation under conditions of self-organization of particle growth restrictions in the reaction system // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13 (2). P. 165–181. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-2-165-181>
- [17] Wang W., Zhang H., Wu L., Li J., Qian Y., Li Y. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on $\text{TiO}_2/\text{MnTiO}_3/\text{MgTiO}_3$ composite photoanode // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.246>
- [18] Yang G., Wang L., Zhao Y., Peng S., Wang J., Ji D., Ramakrishna S. One-dimensional $\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$ nanostructures: General synthesis and enhanced photocatalytic performance // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2018. V. 225. P. 332–339.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.062>
- [19] Gupta S. M., Tripathi M. A review of TiO_2 nanoparticles // *Chin. Sci. Bull.* 2011. V. 56. P. 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>
-

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 1

УДК 541.64+546.183+547.379.1

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ФОСФИН-ТИОЭФИРНЫМИ ЛИГАНДАМИ В АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© Г. О. Карпов, М. К. Мангов, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: karpov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 9 мая 2024 г.

После доработки 19 мая 2024 г.

Принята к публикации 21 мая 2024 г.

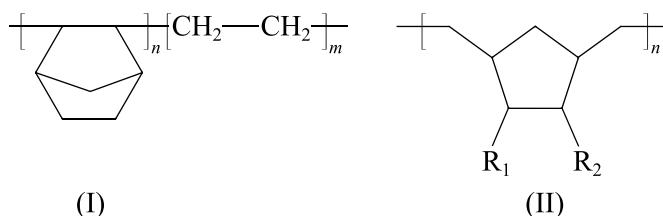
Синтезированы и охарактеризованы с использованием ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии две серии комплексов палладия — катионных аллильных комплексов палладия с бидентатными фосфин-тиоэфирными лигандами, а также нейтральных хлор(фосфин-тиоэфир)метильных комплексов палладия. Изучена аддитивная полимеризация норборнена и его производных в присутствии полученных комплексов палладия. Показано, что комплексы такого вида являются активными катализаторами в аддитивной полимеризации норборнена. Оценено влияние структуры фосфин-тиоэфирных лигандов на активность комплексов палладия в аддитивной полимеризации норборнена и его производных. Наиболее активными являются катализаторы на основе фосфин-тиоэфирных лигандов, содержащих объемные донорные циклогексильные заместители при атоме фосфора, а также алкильные заместители при атоме серы.

Ключевые слова: фосфин-тиоэфирные лиганды; Pd-комплексы; аддитивная полимеризация

DOI: 10.31857/S0044461824010031; EDN: GWDVLO

Координационная полимеризация олефинов, катализируемая комплексами переходных металлов, является востребованным промышленным процессом. По сравнению с процессами радикальной полимеризации олефинов данный процесс характеризуется высокой степенью контроля над составом полимерных продуктов, их структурой и свойствами. В частности, возможность контролируемого введения полярных групп в структуру полиолефинов позволяет добиться существенного улучшения характеристик продуктов полимеризации, таких как ударная вязкость, гибкость, газопроницаемость, адгезия, смешиваемость и др. Одним из активно применяемых подходов к регулированию свойств полиолефинов является сополимеризация этилена с напряженными циклоалкенами (в частности, норборненом) и их производными. С одной стороны, полярные группы в структуре напряженных циклоалкенов удалены от полимеризуемой двойной связи, что снижает негативное влияние

полярных заместителей в структуре мономеров на процесс полимеризации и дает возможность контролировать долю полярных групп в структуре полимеров. С другой — введение циклических фрагментов в основную цепь приводит к образованию полимеров с высокими температурами стеклования, повышенной термической стабильностью, большей устойчивостью к действию растворителей, а также высокой прозрачностью [1]. Коммерческие продукты (I) и (II) на основе сополимеров этилена с норборненом находят широкое применение благодаря совместимости с существующими полимерными материалами (например, полиэтиленом и полипропиленом), а также благодаря возможности применения классических технологий обработки полимеров (экструзия, литье под давлением, компрессионное формование и др.). Такие сополимеры используются в качестве материалов для пищевой упаковки, медицинских изделий, оптических пленок и др. [2, 3].



Вовлечение производных норборнена, содержащих полярные заместители, в сополимеризацию с этиленом является сложной задачей. Это связано с тем, что существующие катализаторы полимеризации этилена на основе комплексов ранних переходных металлов или никеля, как правило, являются оксофильными и чувствительными к присутствию полярных функциональных групп в структуре сомономеров [4]. Использование таких катализаторов для сополимеризации с полярными сомономерами приводит к образованию низкомолекулярных продуктов с низким содержанием полярных групп. В то же время палладиевые катализаторы гомополимеризации производных норборнена, толерантные к наличию заместителей в составе мономера, часто недостаточно эффективны в (со-)полимеризации этилена. Это вызвано тем, что при использовании палладиевых катализаторов скорость роста полимерной цепи сопоставима со скоростью процессов передачи цепи (в частности, β -гидридного элиминирования) при координации этилена, что приводит к образованию олигомерных продуктов [5]. В последние годы были предложены способы достижения контроля над составом продуктов полимеризации и их молекулярно-массовыми характеристиками за счет регулирования свойств активного центра оптимизацией лигандного окружения в комплексах палладия. Было показано, что замедление процессов передачи цепи в случае палладиевых катализаторов может быть реализовано при регулировании электрофильности активного центра за счет введения σ -донорных лигандов, а также создания стерических затруднений, препятствующих передаче цепи на мономер [6, 7]. С учетом этих закономерностей была разработана серия лигандов, обеспечивающих заметную активность палладиевых катализаторов в сополимеризации этилена с норборненом и его производными. Наибольшую эффективность в сополимеризации продемонстрировали фосфин-сульфонатные P–O лиганды, применение которых позволило добиться внедрения до 30 мол% звеньев полярного производного норборнена в сополимеризации с этиленом [8]. Таким образом, оптимизация структуры лигандов в комплексах палладия является эффективным инстру-

ментом в дизайне катализаторов синтеза сополимеров этилена с сомономерами норборненового ряда.

Поскольку ранее бидентатные фосфин-сульфонатные Pd-комплексы с P–O лигандами демонстрировали заметную активность в аддитивной полимеризации норборнена, а также сополимеризации производных норборнена с этиленом, перспективным представляется изучение активности катализаторов на основе бидентатных P–S лигандов. Несмотря на то что такие лиганды обладают родственной природой координационных центров, ранее детальных исследований палладиевых катализаторов с P–S лигандами в полимеризации норборнена и его производных не проводилось.

Цель работы — установление влияния структуры заместителей при атомах фосфора и серы в составе комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами на каталитическую активность таких комплексов в аддитивной полимеризации норборнена и его производных.

Экспериментальная часть

Все процедуры синтеза проводили в инертной атмосфере аргона (99.998%, ООО «НИИ КМ») с использованием перчаточного бокса MBraun или с применением стандартной техники Шленка на вакуумно-аргоновых линиях.

Дифенилфосфин (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 829-85-6), дициклогексилфосфин (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 829-84-5), хлордифенилфосфин (96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 1079-66-9), 2-хлорэтил метил сульфид (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 542-81-4) и 2-хлорэтил фенил сульфид (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 5535-49-9) хранили в аргоне и использовали без дополнительной очистки. Осушение растворителей [диэтилового эфира (99.8%, AppliChem GmbH), дихлорметана (99.8%, AppliChem GmbH), гексана (99.8%, AppliChem GmbH), тетрагидрофурана (99.8%, AppliChem GmbH), метанола (99.8%, AppliChem GmbH)] проводили с использованием системы очистки растворителей MBraun SPS-7. Целит (100%, Sigma-Aldrich, кат. номер 61790-53-2) использовали без предварительной очистки. Для ре-

гистрации спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали CDCl_3 (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4).

^1H ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) при частоте 400.1 МГц. Химические сдвиги сигналов определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 (7.24 м. д.).

Синтез (2-метилтиоэтил)дифенилфосфина проводили путем взаимодействия хлордифенилфосфина с трехкратным избытком металлического лития в среде тетрагидрофурана с последующим добавлением 2-хлорэтилметилсульфида при температуре 0°C согласно методике [9]. Выход 67%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 7.44–7.40 м (4 Н), 7.37–7.33 м (6 Н), 2.58–2.52 м (2 Н), 2.36–2.32 м (2 Н), 2.08 с (3Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): –17.08 (с).

Синтез (2-фенилтиоэтил)дифенилфосфина проводили аналогично синтезу (2-метилтиоэтил)дифенилфосфина. Выход 71%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 7.41–7.30 м (10 Н), 7.28–7.21 м (5 Н), 2.99–2.93 м (2 Н), 2.38–2.34 м (2 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): –16.85 (с).

Синтез (2-фенилтиоэтил)дициклогексилфосфина проводили путем взаимодействия дициклогексилфосфина с раствором *n*-бутиллития в среде диэтилового эфира при температуре 0°C с последующим добавлением раствора 2-хлорэтилфенилсульфида в тетрагидрофуране при температуре 0°C согласно методике [10]. Выход 58%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 7.38–7.25 м (5 Н), 1.95–1.50 м (14 Н), 1.41–1.13 м (12 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): –3.10 (с).

Синтез (2-метилтиоэтил)дициклогексилфосфина проводили аналогично синтезу (2-фенилтиоэтил)дициклогексилфосфина. Выход 55%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 2.14–2.11 м (2 Н), 1.98–1.62 м (14 Н), 1.57–1.14 м (13 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): –3.62 (с).

Общая процедура синтеза катионных аллильных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами вида $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}^+(\text{P-S})]\text{SbF}_6^-$. В стеклянную вialsу емкостью 10 мл помещали димерный хлорид аллилпалладия (0.2 ммоль) и растворяли в 3 мл абсолютного дихлорметана. Затем при перемешивании в течение 0.5 ч по каплям добавляли раствор фосфин-тиоэфирного лиганда (0.4 ммоль) в 3 мл абсолютного дихлорметана. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч. После этого в течение 0.5 ч по каплям добавляли раствор AgSbF_6 (0.4 ммоль) в

абсолютном тетрагидрофуране (4 мл). После 1.5 ч перемешивания реакционную смесь фильтровали через шприц, заполненный целитом. Удаляли растворитель при пониженном давлении (1 мм рт. ст.). Продукт кристаллизовали из смеси дихлорметана (2 мл) с гексаном (8 мл) при охлаждении до -18°C в течение 16 ч и сушили до постоянной массы при пониженном давлении (0.1 мм рт. ст.).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-метилтиоэтил)дифенилфосфином. Выход 81%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 2.14–2.11 м (4 Н), 1.98–1.62 м (14 Н), 5.78–5.72 м (1 Н), 4.99–4.92 м (1 Н), 4.68–4.65 м (1 Н), 3.62–3.59 м (1 Н), 3.29–3.25 м (1 Н), 2.97–2.91 м (2 Н), 2.87–2.74 м (2 Н), 2.61 с (3 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 48.75 (с).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-фенилтиоэтил)дифенилфосфином. Выход 73%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 7.73–7.69 м (4 Н), 7.61–7.44 м (6 Н), 5.92–5.81 м (1 Н), 5.04–4.99 м (1 Н), 4.72–4.67 м (1 Н), 3.76–3.74 м (1 Н), 3.69–3.65 м (2 Н), 3.41–3.38 м (1 Н), 2.77–2.72 (2 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 48.42 (с).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-фенилтиоэтил)дициклогексилфосфином. Выход 76%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 7.52–7.45 м (5 Н), 5.70–5.57 м (1 Н), 4.89–4.85 м (1 Н), 4.60–4.57 м (1 Н), 3.70–3.66 м (1 Н), 3.63–3.60 м (1 Н), 3.58–3.54 м (2 Н), 3.41–3.38 м (2 Н), 2.20–2.16 м (2 Н) 1.95–1.71 м (10 Н), 1.39–1.20 м (10 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 70.23 (с).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-метилтиоэтил)дициклогексилфосфином. Выход 66%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 5.76–5.71 м (1 Н), 4.91–4.86 м (1 Н), 4.71–4.67 м (1 Н), 3.81–3.76 м (1 Н), 3.71–3.67 м (1 Н), 3.51–3.49 м (2 Н), 3.45–3.41 м (2 Н), 2.59 с (3 Н), 2.28–2.21 м (2 Н), 2.08–1.69 м (10 Н), 1.45–1.15 м (10 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 70.49 (с).

Общая процедура синтеза нейтральных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами $(\text{P-S})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}$. В стеклянную вialsу емкостью 10 мл помещали хлоро(1,5-циклооктадиен)метил палладия (0.4 ммоль) и растворяли в 3 мл абсолютного дихлорметана. Затем при перемешивании в течение 0.5 ч по каплям добавляли раствор фосфин-тиоэфирного лиганда (0.4 ммоль) в 3 мл абсолютного дихлорметана. Полученный раствор перемешивали в течение 15 ч.

Реакционную смесь осаждали в 40 мл абсолютного гексана. Осадок отделяли с использованием центрифуги, промывали гексаном. Продукт кристаллизовали из смеси дихлорметана (2 мл) с гексаном (8 мл) при охлаждении до -18°C в течение 16 ч и сушили до постоянной массы при пониженном давлении (0.1 мм рт. ст.).

Синтез нейтрального комплекса палладия с (2-метилтиоэтил)дифенилфосфином. Выход 91%.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м. д.): 7.68–7.63 м (4 Н), 7.54–7.46 м (6 Н), 2.72–2.68 м (2 Н), 2.55 с (3 Н), 2.53–2.50 м (2 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , м. д.): 53.28 (с).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-фенилтиоэтил)дифенилфосфином. Выход 89%.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м. д.): 7.98–7.94 м (2 Н), 7.68–7.61 м (4 Н), 7.55–7.38 м (9 Н), 2.91–2.88 м (1 Н), 2.85–2.81 м (1 Н), 2.64–2.59 м (2 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , м. д.): 52.81 (с).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-метилтиоэтил)дициклогексилфосфином. Выход 78%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 2.68 дт (2 Н), 2.41 с (3 Н), 2.14–2.08 м (4 Н), 1.94–1.68 м (10 Н), 1.55–1.20 м (10 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 65.84 (с).

Синтез катионного аллильного комплекса палладия с (2-фенилтиоэтил)дициклогексилфосфином. Выход 82%.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 7.84–7.80 м (2 Н), 7.42–7.35 м (3 Н), 3.02 дт (2 Н), 2.07–2.0 м (4 Н), 1.85–1.69 м (10 Н), 1.40–1.20 м (10 Н). ^{31}P ЯМР (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , м. д.): 64.51 (с).

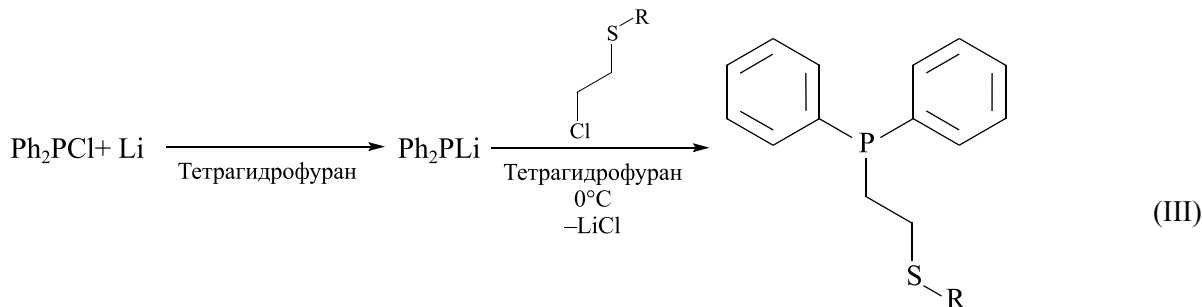
Общая процедура аддитивной полимеризации норборнена в присутствии катионных аллильных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами. В стеклянной вials емкостью 4 мл растворяли катионный аллильный комплекс палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами (0.02 ммоль) в 0.74 мл дихлорметана. Затем при перемешивании

добавляли 0.32 мл раствора норборнена (2 ммоль) в толуоле. Реакцию проводили при перемешивании и нагревании до 45°C в течение 2 ч. Полимер осаждали в метанол, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали двумя порциями метанола (5 мл). Затем осадок сушили при пониженном давлении (0.1 мм рт. ст.) в течение 6 ч. Продукт дважды переосаждали из хлороформа в метанол и высушивали до постоянной массы.

Аддитивная полимеризация норборнена в присутствии предкатализаторов на основе нейтральных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами. В стеклянную вials емкостью 4 мл помещали комплекс палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами (0.02 ммоль) и навеску AgSbF_6 (0.04 ммоль). Затем в вials добавляли 0.74 мл дихлорметана и перемешивали в течение 1 ч, после чего раствор фильтровали. К фильтрату при перемешивании добавляли 0.32 мл раствора норборнена (2 ммоль) в толуоле. Реакцию проводили при перемешивании до отверждения реакционной смеси. Полимер осаждали в метанол, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали двумя порциями метанола (5 мл). Затем осадок сушили при пониженном давлении (0.1 мм рт. ст.) в течение 6 ч. Продукт дважды переосаждали из хлороформа в метанол и высушивали до постоянной массы.

Обсуждение результатов

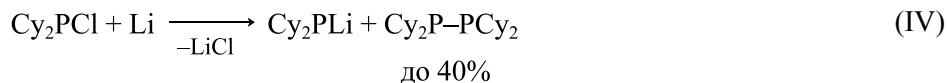
Синтез фосфин-тиоэфирных лигандов проводили с использованием описанных в литературе двустадийных методик, основанных на взаимодействии хлорпроизводных алкилтиоэфиров с диалкил(арил)-фосфидом лития. Ключевой стадией, определяющей чистоту продукта реакции, является получение диалкил(арил)фосфидов лития. Для синтеза лигандов, содержащих ароматические заместители при атоме фосфора, дифенилфосфид лития был получен путем взаимодействия хлордифенилфосфина с избытком металлического лития по схеме



$\text{R} = \text{CH}_3$, Выход — 67%

$\text{R} = \text{Ph}$, Выход — 71%

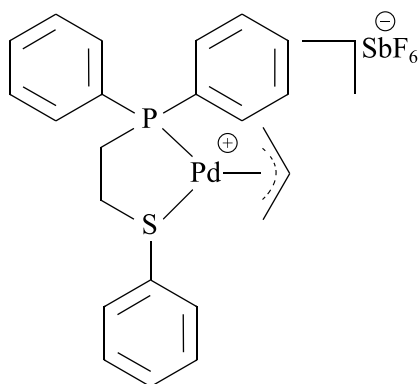
Согласно данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии, в результате взаимодействия хлордидциклогексилфосфина с литием по схеме (IV) образуются дифосфиновые производные, выделение которых из реакционной смеси является трудоемким процессом, приводящим к значительному снижению выхода целевого продукта. Поэтому для получения дидциклогексилфосфида



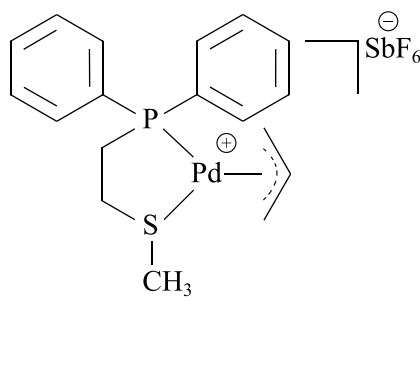
Для установления влияния структуры фосфин-тиоэфирных лигандов на активность катализаторов в аддитивной полимеризации норборнена были синтезированы комплексы палладия двух типов. Один из подходов к дизайну эффективных катализаторов полимеризации основывается на получении однокомпонентных катионных комплексов палладия, содержащих в своей структуре лабильный лиганд и слабокоординирующийся анион [11]. В данной работе синтезирована серия катионных аллильных

лигандов на его основе использовали реакцию дидциклогексилфосфина с н-бутиллитием по схеме (V), в результате которой не образуются дифосфины. В результате с приемлемыми выходами были получены четыре фосфин-тиоэфирных лиганда, различающиеся природой заместителей при атомах фосфора и серы.

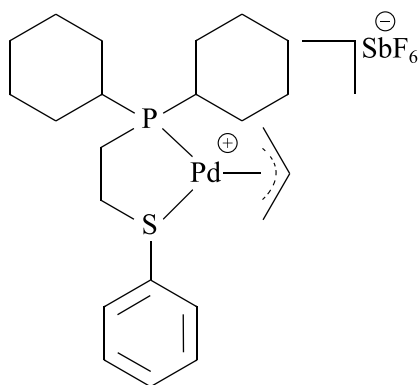
комплексов палладия (1)–(4) с хелатной координацией атомов фосфора и серы к атому переходного металла. Строение полученных комплексов исследовано с использованием ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Свидетельством хелатной координации атомов фосфора и серы к атому палладия является смещение соответствующих сигналов протонов в ^1H ЯМР-спектрах комплексов в слабое поле по сравнению со спектром исходного лиганда [12].



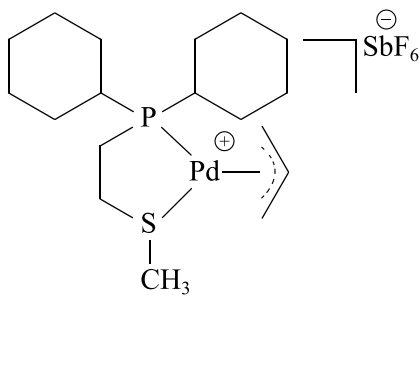
(1)



(2)



(3)

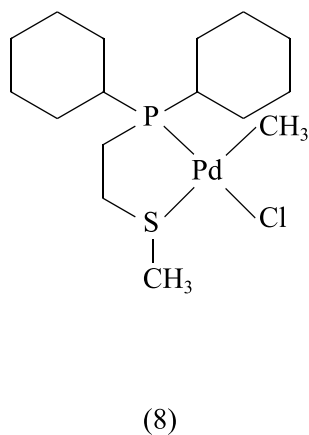
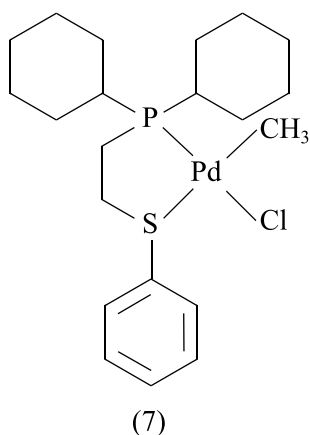
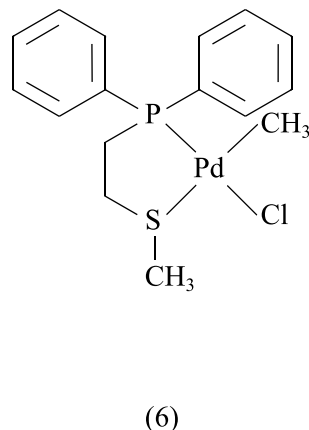
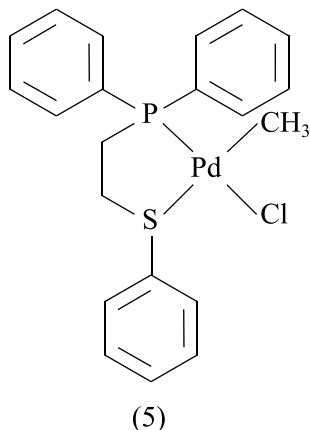


(4)

Альтернативным направлением в разработке катализаторов полимеризации производных норборнена является получение нейтральных комплексов

палладия. Синтез нейтральных комплексов палладия проводили путем взаимодействия растворов фосфин-тиоэфирных лигандов с прекурсором на основе

комплекса хлоро(1,5-циклооктадиен)метилпалладия (II). В результате лигандного обмена в координационной сфере палладия происходило образование целевых продуктов (5)–(8), содержащих бидентатные



Однокомпонентные катализаторы на основе аллильных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами (1)–(4) оказались малоактивными в аддитивной полимеризации норборнена (табл. 1). При длительном выдерживании реакционных смесей не наблюдалось признаков разрушения комплекса, а выходы полинорборнена оказывались крайне низкими. Возможной причиной столь низкой активности аллильных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами в полимеризации норборнена может быть неполная диссоциация аллильного лиганда, препятствующая протеканию процессов миграционного внедрения звеньев мономера в растущую полимерную цепь. Одним из способов увеличения степени диссоциации аллильных комплексов палладия является нагревание реакционных смесей. Результатом проведения полимеризации при повышенных температурах стало заметное увеличение выходов полимеризации с образованием нерастворимых продуктов. В этих условиях не наблюдалось деструкции

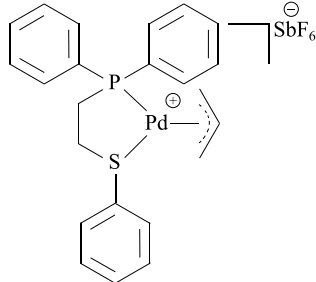
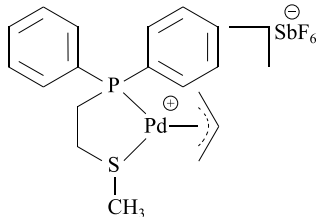
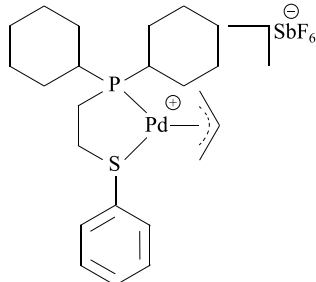
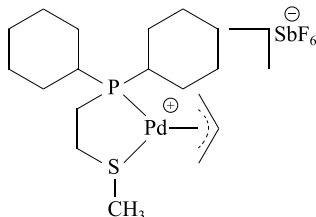
фосфин-тиоэфирные лиганды. Строение и чистота синтезированных комплексов подтверждены с использованием ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

катализатора с образованием палладиевой черни, что свидетельствует о значительной термической стабильности аллильных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами. Комплексы, содержащие циклогексильные заместители при атоме фосфора, оказались заметно более активными по сравнению с катализаторами, синтезированными на основе дифенилфосфиновых производных. В парах катализаторов с одинаковыми заместителями при атоме фосфора более активными оказались комплексы, содержащие метильную группу при атоме серы.

Таким образом, синтезированные катионные комплексы являются малоактивными в полимеризации норборнена при комнатной температуре, но обладают заметной активностью при повышенных температурах. Это позволяет рассматривать данные комплексы в качестве объектов для дальнейших исследований в качестве катализаторов сополимеризации производных норборнена с этиленом.

Таблица 1

Характеристика процесса аддитивной полимеризации норборнена в присутствии аллильных катионных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами
 ([норборнен]:[Pd] = 100/1 моль:моль, 2 ч, [норборнен] = 2 М, растворитель — дихлорметан)

Структура катализатора	Температура полимеризации, °С	Выход, %
	25	0
	45	1
	75	23
	25	0
	45	2
	75	31
	25	2
	45	4
	75	41
	25	2
	45	21
	75	>99

Аддитивная полимеризация норборнена в присутствии каталитических систем на основе нейтральных комплексов палладия (5)–(8) с фосфин-тиоэфирными лигандами протекала с заметной активностью (табл. 2). Перед добавлением мономера в реакционную смесь комплексы палладия вводили в реакцию с AgSbF_6 для удаления хлоридного лиганда из предкатализатора с образованием катионного комплекса вида $[(\text{P}-\text{S})\text{Pd}^+\text{CH}_3]\text{SbF}_6^-$. Полученные комплексы оказались эффективными катализаторами аддитивной полимеризации норборнена. Полимеризация норборнена протекала за короткое время в широком диапазоне мольных соотношений [норборнен]:[Pd] с количественными выходами нерастворимых про-

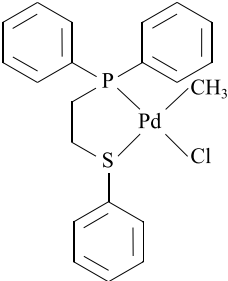
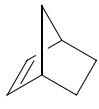
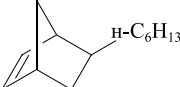
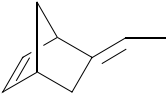
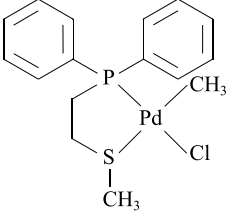
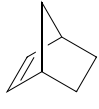
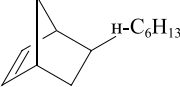
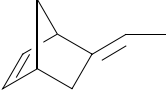
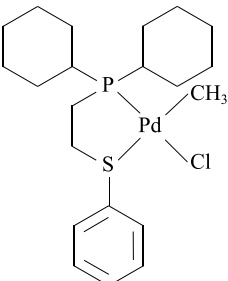
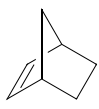
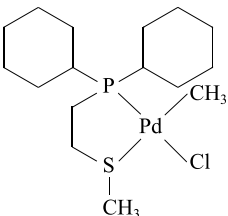
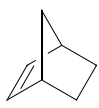
дуктов полимеризации независимо от структуры фосфин-тиоэфирного лиганда. Столь выраженная активность полученных *in situ* комплексов палладия связана, с одной стороны, с присутствием в структуре комплекса связи $\text{Pd}-\text{CH}_3$, необходимой для роста полимерной цепи, а с другой — с наличием свободного места в координационной сфере палладия, доступного для координации мономера на первой стадии каталитического процесса. Заметные различия в реакционной способности двух катионных метил(фосфин-тиоэфирных) комплексов палладия наблюдались при полимеризации менее активных производных норборнена — 5-н-гексил-2-норборнена и 5-этилиден-2-норборнена. Более высокие выходы

полимеризации наблюдались в случае использования комплекса с метилтиоэфирным фрагментом по сравнению с комплексом, содержащим фенилтиоэфирную группу, что согласуется с результатами, полученными для серии катионных аллильных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами. Подобное влияние заместителей при атоме серы на активность

катализатора в полимеризации может быть связано с различием в электронных эффектах. Наличие электронно-донорных метильных заместителей при атоме серы, по-видимому, приводит к более эффективной стабилизации активного центра в структуре катионного комплекса.

Таблица 2

Характеристика процесса аддитивной полимеризации норборнена и его производных в присутствии нейтральных комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами (сокатализатор — AgSbF_6 , $[\text{Pd}]:[\text{AgSbF}_6] = 1:2$ моль:моль, $[\text{мономер}] = 2$ М, температура — 25°C , растворитель — дихлорметан)

Предкатализатор	Мономер	$[\text{Мономер}]:[\text{Pd}]$, моль:моль	Время реакции, мин	Выход, %
		100	2	>99
		500	2	>99
		1000	2	>99
		100	30	87
		500	30	82
		100	60	65
		500	60	14
		100	2	>99
		500	2	>99
		1000	2	>99
		100	30	>99
		500	30	83
		100	60	>99
		500	60	34
		100	2	>99
		500	2	>99
		1000	2	>99
		100	2	>99
		500	2	>99
		1000	2	>99

Выводы

Катионные аллильные комплексы палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами являются термически устойчивыми, характеризуются заметной активностью в полимеризации норборнена при повышенных температурах и могут быть в дальнейшем использованы в качестве катализаторов сополимеризации норборнена с этиленом. Катализаторы на основе метил(фосфин-тиоэфирных) комплексов палладия являются высокоактивными в полимеризации производных норборнена с объемными заместителями при комнатной температуре. Для повышения эффективности катализаторов на основе комплексов палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами в (со)полимеризации норборнена и его производных необходимо присутствие объемных донорных фрагментов (в частности, циклогексильных) при атоме фосфора, а также донорных заместителей при атоме серы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-01253.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Г. О. Карпов провел синтез фосфин-тиоэфирных лигандов, комплексов палладия на их основе; М. К. Мангов провел эксперименты по аддитивной полимеризации норборнена и его производных в присутствии каталитических систем, содержащих фосфин-тиоэфирные лиганды; М. В. Бермешев провел анализ строения и чистоты фосфин-тиоэфирных лигандов и комплексов палладия на их основе с использованием ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

Информация об авторах

Карпов Глеб Олегович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>

Мангов Милорад Константинович

ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-7609-6856>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Zhao Y., Zhang Y., Cui L., Jian Z. Cyclic olefin terpolymers with high refractive index and high optical transparency // *ACS Macro Lett.* 2023. V. 12. N 3. P. 395–400. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.3c00043>
- [2] Nunes P. S., Ohlsson P. D., Ordeig O. Cyclic olefin polymers: Emerging materials for lab-on-a-chip applications // *Microfluid. Nanofluidics.* 2010. V. 9. P. 145–161. <https://doi.org/10.1007/s10404-010-0605-4>
- [3] Agha A., Waheed W., Alamoodi N., Mathew B., Alnaimat F., Abu-Nada E., Abderrahmane A., Alazzam A. A review of cyclic olefin copolymer applications in microfluidics and microdevices // *Macromol. Mater. Eng.* 2022. V. 307. N 8. P. 2200053. <https://doi.org/10.1002/mame.202200053>
- [4] Kaminsky W., Boggioni L., Tritto I. Cycloolefin polymerization // *Polym. Sci.: A Comprehensive Reference.* 2012. V. 3. P. 843–873. <https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00087-X>
- [5] Chen Y., Mandal S., Sen A. Synthesis of (N-O)-ligated palladium(II) complexes and their use in ethene homopolymerization and norbornene copolymerizations // *Organometallics.* 2010. V. 29. N 14. P. 3160–3168. <https://doi.org/10.1021/om1003013>
- [6] Nakamura A., Anselment T. M. J., Claverie J., Goodall B., Jordan R. F., Mecking S., Rieger B., Sen A., van Leeuwen P. W. N. M., Nozaki K. Ortho-phosphinobenzenesulfonate: a superb ligand for palladium-catalyzed coordination-insertion copolymerization of polar vinyl monomers // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. N 7. P. 1438–1449. <https://doi.org/10.1021/ar300256h>
- [7] Wang J., Wang L., Yu H., Ullah R. S., Haroon M., Zain-ul-Abdin, Xia X., Khan R. U. Recent progress in ethylene polymerization catalyzed by Ni and Pd catalysts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. N 13. P. 1450–1468. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701336>
- [8] Ravasio A., Boggioni L., Tritto I. Copolymerization of ethylene with norbornene by neutral aryl phosphine sulfonate palladium catalyst // *Macromolecules.* 2011. V. 44. N 11. P. 4180–4186. <https://doi.org/10.1021/ma2006427>
- [9] Ulmann P. A., Brown A. M., Ovchinnikov M. V., Mirkin C. A., Dipasquale A. G., Rheingold A. L. Spontaneous formation of heteroligated Pt^{II} complexes with chelating hemilabile ligands // *Chem. — A Eur. J.* 2007. V. 13. N 16. P. 4529–4534. <https://doi.org/10.1002/chem.200601837>
- [10] Sakakibara K., Nozaki K. Rhodium catalysts bearing mixed thioether–phosphine ligands for carbonylation of methanol // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009. V. 82. N 8. P. 1009–1011. <https://doi.org/10.1246/bcsj.82.1009>

- [11] *Bermesheva E. V., Medentseva E. I., Khrychikova A. P., Wozniak A. I., Guseva M. A., Nazarov I. V., Morontsev A. A., Karpov G. O., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Danshina A. A., Nelyubina Y. V., Bermeshev M. V.* Air-stable single-component Pd-catalysts for vinyl-addition polymerization of functionalized norbornenes // *ACS Catal.* 2022. V. 12. N 24. P. 15076–15090. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04345>
- [12] *Al-shami E. M., Abu-surrah A. S., Klinga M., Hodali H. A.* Palladium (II) complexes with the mixed-donor ligand $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2$: Crystal structures of $[\text{PdCl}_2\{\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2\}_n]$ ($n = 1, 2$) // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2002. V. 628. P. 1433–1436. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200206\)628:6<1433::AID-ZAAC1433>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200206)628:6<1433::AID-ZAAC1433>3.0.CO;2-H)
-

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, ГДЕ Me — La, Nd, Gd, В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

© Е. Ю. Либерман¹, М. С. Боброва¹, Э. А. Юн¹, Б. С. Клеусов²,
Т. В. Конькова¹, Н. В. Нефедова¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

²АО «НИИГрафит»,
111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1
E-mail: liberman.e.i@muctr.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2024 г.

После доработки 26 апреля 2024 г.

Принята к публикации 14 мая 2024 г.

Высокодисперсные твердые растворы $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — La, Nd, Gd, синтезированы методом соосаждения с последующей термообработкой. Материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии и газовой хроматографии. Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции полного окисления метана. Каталитическая активность твердых растворов зависит от ионного радиуса редкоземельного допанта и уменьшается в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Gd}$. Показана перспективность применения $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ в качестве носителя палладия. Каталитическая активность 0.5% $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ превосходит активность образца сравнения 0.5% $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что демонстрирует целесообразность применения синтезированного твердого раствора в качестве носителя активного компонента.

Ключевые слова: диоксид церия; твердый раствор; полное окисление; метан; каталитическое окисление; катализ; катализатор

DOI: 10.31857/S0044461824010043; EDN: HNHENR

Использование в хозяйственной деятельности человека природных видов топлива приводит к поступлению в атмосферу токсичных соединений, таких как угарный газ, углеводороды, сажа и др. С целью сокращения эмиссии вредных веществ предлагается применение метана, преимуществом использования которого является сокращение эмиссии парникового газа CO_2 , а также отсутствие твердых частиц и сернистых соединений, приводящих к возникновению смога. Существенным недостатком метана является высокий парниковый эффект, превышающий таковой для диоксида углерода в 10–11 раз [1]. Одним из путей снижения уменьшения парникового эффекта является проведение каталитического (беспламенного) сжигания метана [2, 3]. Некаталитическое окисление метана происходит при температуре 1400°C, в про-

цессе которого происходит образование NO_x , а также возможно появление CO и наличие остаточного количества непрореагировавшего метана, в то время как каталитическая реакция полного окисления CH_4 протекает при температурах менее 600°C, что позволяет снизить содержание NO_x до 5 ppm, в то время как при обычном сжигании образуется 150–200 ppm этого соединения [3]. В качестве катализаторов полного окисления метана применяют системы на основе благородных металлов ($\text{MeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где Me — Pd, Pt) и сложнооксидных композиций. Преимуществом палладийсодержащих катализаторов является их высокая каталитическая активность, недостатками — низкая термическая устойчивость, что значительно сокращает срок эксплуатации катализаторов. Решением этой проблемы могло быть применение в качестве

носителя PdO церийсодержащих флюоритоподобных твердых растворов, содержащих ионы переходных (d- и f-) металлов, проявляющих в отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ собственную каталитическую активность, что приводит к увеличению каталитической активности системы, позволяет снизить температуру проведения процесса и тем самым увеличить срок эксплуатации катализатора [2–6].

Цель работы — оценка возможности использования катализаторов на основе $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — La, Nd, Gd, в реакции полного окисления метана.

Экспериментальная часть

Синтез $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — La, Nd, Gd, проводили путем соосаждения гидроксидов церия, циркония и редкоземельных металлов. Для синтеза использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»), $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов») и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а., АО «Ленреактив»). Исходные растворы нитратов металлов были приготовлены в изопропиловом спирте (ос.ч., АО «Чистые химреактивы»), концентрация их составляла $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для осаждения растворы солей смешивали в заданном стехиометрическом соотношении. Осаждение проводили путем добавления раствора NH_4OH ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) (ос.ч., АО «Ленреактив») до достижения pH 10–11. Осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 ч, затем отфильтровали на вакуум-фильтре, тщательно промывали дистиллированной водой, полученной с помощью дистиллятора ДЭ-4М (ООО «Завод ЭМО»), для удаления адсорбированных в процессе синтеза нитрат-ионов. Осадок сушили при 80°C в течение 10 ч в сушильном шкафу СНОЛ 58/350 (ООО «Снол-Терм») и прокаливали в муфельной печи СНОЛ 6/10-В (ООО «Снол-Терм») при температуре 550°C в течение 2 ч, скорость подъема температуры составляла $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для получения нанесенных катализаторов расчетное количество прекурсора ацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (ч., Merck) в количестве 0.5 мас% (в пересчете на металл) растворяли при нагревании в этиловом спирте (96.3%, ЗАО «Ферейн»). Полученный раствор смешивали с синтезированным образцом $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, выдерживали на водяной бане при температуре кипения этилового спирта (78°C) до полного испарения растворителя, затем нагревали до температуры 250°C со скоростью подъема температуры $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и выдерживали в течение 2 ч.

Для проведения сопоставительных исследований использовали образец сравнения 0.5% $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, для приготовления которого в качестве носителя применяли гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АОК-63-11, марка В, ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Размер гранул носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составлял 0.4–1 мм, удельная поверхность — $185 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, суммарный объем пор — $0.501 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$. Нанесение PdO проводилось по вышеописанной методике.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker) с монокроматическим CuK_α -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с шагом 0.01° и временем накопления 0.3 с/шаг. Кристаллографические характеристики рассчитывали методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Topas R. Расчет размера кристаллитов (L) проводили по уравнению Селякова–Шеррера.

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью анализатора X-MAX (Oxford Instruments). Анализ проводили в четырех произвольно выбранных точках пробы с последующим усреднением результатов.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100 (разрешение — 0.18 нм, напряжение — 200 кВ). С целью устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте (х.ч., ООО «Химмед») в течение 10 мин.

Текстурные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome). Активацию образцов проводили при температуре 200°C в течение 4 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) материалов рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера, суммарный объем пор (V_Σ) определяли при относительном давлении P/P_s 0.99, распределение пор по размерам — по уравнению Баррета–Джойнера–Халенды с использованием программного обеспечения анализатора.

Каталитическую активность синтезированных материалов в реакции полного окисления метана определяли проточным методом. Навеску катализатора массой 1 г смешивали с кварцем для предотвращения локального перегрева и помещали в U-образный кварцевый реактор, затем через реактор пропускали газовую смесь и производили нагрев до необходимой температуры. Тестирование катализаторов в реакции полной конверсии метана исследовали на модельной

смеси: CH_4 — 1 об%, O_2 — 8 об%, N_2 — баланс (ОАО «Линде Газ Рус») — при скорости подачи газовой смеси $60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур 20–700°C. Концентрацию компонентов газовой смеси (O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 и H_2O) определяли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (CHROM). Для разделения использовали колонки с молекулярными ситами NaX ($l = 2.5 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$) и Poropak Q ($l = 5 \text{ м}$, $d = 2 \text{ мм}$). Регистрацию сигнала проводили с помощью детектора по теплопроводности. Обработку хроматограмм проводили с применением программного обеспечения «Экохром».

Конверсию метана X рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 — концентрация метана в исходной газовой смеси (об%), c — концентрация метана в смеси на выходе из реактора (об%).

Оценку активности проводили при температурах, соответствующих 50- и 90%-ной конверсии метана.

Обсуждение результатов

Исследования фазового состава синтезированных материалов, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что образцы имеют кубическую кристаллическую решетку. Рефлексы 28.5, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1 и 69.4 соответствуют кристаллографическим граням (111), (200), (220), (311), (222) и (400) CeO_2 (рис. 1). На рентгенограмме отсутствуют пики, которые можно было бы отнести к соединениям циркония или редкоземельных металлов. Однако, согласно результатам элементного анализа, содержание компонентов соответствует заданному условиям эксперимента химическому составу синтезированных образцов. Причиной наблюдаемого эффекта является формирование твердых растворов замещения на основе кубической решетки CeO_2 , о чем свидетельствует смещение рефлекса в область больших углов отражения и уменьшение величины параметра кристаллической решетки [7, 8]. Параметр решетки синтезированных образцов меньше такового для CeO_2 , что, очевидно, обусловлено замещением ионов Ce^{4+} (0.88 Å)* в позициях кристаллической решетки ионами Zr^{4+} (0.82 Å)** и редкоземельных метал-

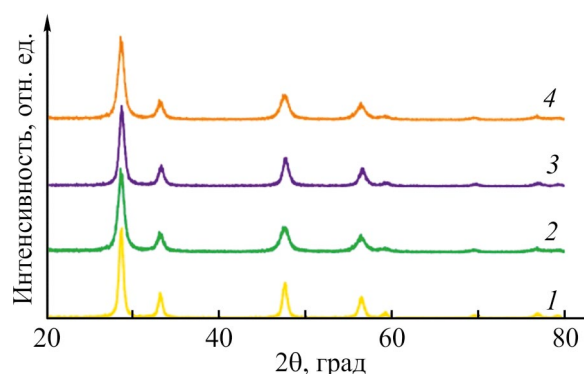


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированных образцов.

1 — CeO_2 , 2 — $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$,
3 — $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 4 — $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$.

лов (La^{3+} — 1.04 Å , Nd — 0.99 Å , Gd — 0.94 Å).*** При этом наблюдается корреляция между величиной параметра решетки твердого раствора и размером иона-допанта редкоземельного металла (см. таблицу). Так, наибольшее значение параметра характерно для образца $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, ион-допант La^{3+} которого имеет самый большой ионный радиус, а наименьшее значение параметра наблюдается для гадолинийсодержащего твердого раствора.

Следует отметить, что дополнительный вклад в увеличение параметра решетки вносит образование ионов Ce^{3+} (1.02 Å),**** возникающих в результате проводимого гетеровалентного допирования ионами редкоземельных металлов. Размер кристаллитов твердых растворов синтезированных материалов снижается относительно размера кристаллитов CeO_2 (28 нм), что обусловлено частичной сегрегацией допантов на поверхности, приводящей к возникновению междоменных границ, ограничивающих рост кристаллитов, что способствует увеличению дисперсности системы [9].

На рентгенограмме $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ отсутствуют рефлексы, характерные для соединений палладия, что обусловлено низким содержанием палладия в образце (0.5 мас%).

Образцы характеризуются агломерированной структурой, состоящей из частиц сфероподобной формы среднего размера $12 \pm 2 \text{ нм}$ (рис. 2). На поверхности образца 0.5% $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ отсутствуют частицы нанесенных палладийсодержащих соединений, что обусловлено возможным формированием поверхностных наноструктур, не

* Справочник химика / Под ред. В. И. Перельмана. Л.: Химия, 1971. С. 381.

** Там же.

*** Справочник химика / Под ред. В. И. Перельмана. Л.: Химия, 1971. С. 382.

**** Справочник химика / Под ред. В. И. Перельмана. Л.: Химия, 1971. С. 381.

Кристаллографические характеристики, текстурные свойства и каталитическая активность синтезированных образцов

Состав образца	Кристаллографические характеристики		Текстурные характеристики			Каталитическая активность	
	параметр решетки a , Å	размер кристаллитов L , нм	удельная поверхность $S_{уд}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	объем пор V_{Σ} , $мл \cdot g^{-1}$	диаметр пор D , нм	температура 50%-ного окисления $T_{50\%}$, °C	температура 90%-ного окисления $T_{90\%}$, °C
CeO ₂	5.413	28	56	0.06	3.8	495	575
Ce _{0.85} Zr _{0.10} La _{0.05} O _{2-δ}	5.406	16.8	83	0.07	3.6	395	472
Ce _{0.85} Zr _{0.10} Nd _{0.05} O _{2-δ}	5.400	13.3	86	0.07	3.7	420	493
Ce _{0.85} Zr _{0.10} Gd _{0.05} O _{2-δ}	5.396	12.5	84	0.07	3.7	470	548
PdO/Ce _{0.85} Zr _{0.10} La _{0.05} O _{2-δ}	5.403	16.5	81	0.05	3.8	285	367

детектируемых методом ПЭМ [10]. Синтезированные твердые растворы характеризуются мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции азота (рис. 3). Изотермы адсорбции–десорбции азота образцов относятся к изотермам IV типа по номенклатуре ИЮПАК. Допирование CeO₂ ионами Zr⁴⁺, La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ сопровождается развитием удельной поверхности с 56 до 83–86 $m^2 \cdot g^{-1}$, что, очевидно, обусловлено увеличением дефектности материалов. Для синтезированных образцов характерно мономодальное распределение

пор по размерам (см. таблицу). Преобладающий диаметр пор в структуре исследованных материалов составляет 3.6–3.8 нм. После импрегнирования палладия на поверхность Ce_{0.85}Zr_{0.15}La_{0.05}O_{2-δ} наблюдается незначительное уменьшение величин удельной поверхности и пористости, что связано с частичным перекрытием пор (см. таблицу).

Сопоставительный анализ кривых конверсии метана демонстрирует преимущество многокомпонентных систем перед CeO₂ вследствие образования в результате допирования ионов Ce³⁺ анионных вакансий и кристаллографических искажений, возникающих в результате перестройки решетки (рис. 4). Так, температура 50- и 90%-ной конверсии в присутствии Ce_{0.85}Zr_{0.15}La_{0.05}O_{2-δ} составляет 350 и 448°C соответственно, в то время как для CeO₂ — 470 и 551°C соответственно.

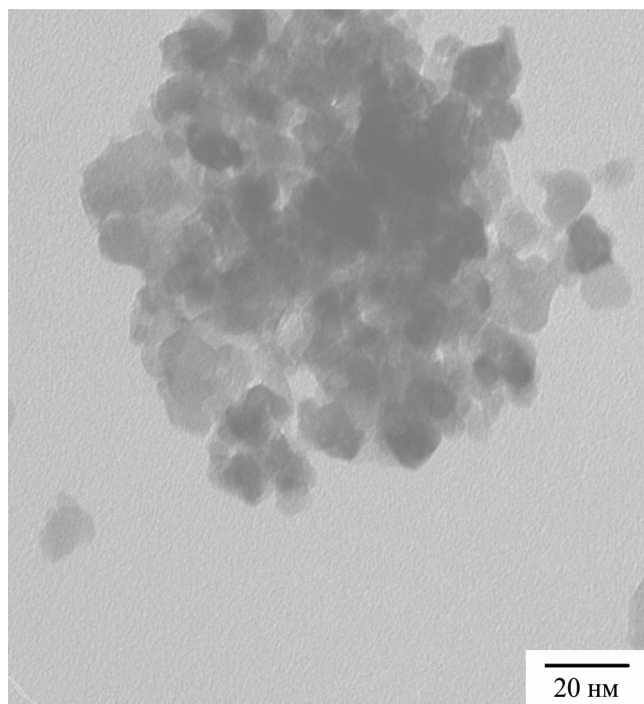


Рис. 2. Микроснимок образца 0.5% PdO/Ce_{0.85}Zr_{0.15}La_{0.05}O_{2-δ}, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии.

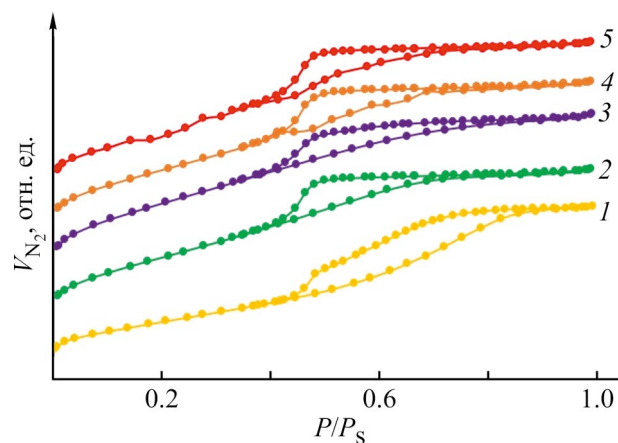


Рис. 3. Изотерма адсорбции–десорбции азота синтезированных образцов.

1 — CeO₂, 2 — Ce_{0.85}Zr_{0.10}La_{0.05}O_{2-δ}, 3 — Ce_{0.85}Zr_{0.10}Nd_{0.05}O_{2-δ}, 4 — Ce_{0.85}Zr_{0.10}Gd_{0.05}O_{2-δ}, 5 — PdO/Ce_{0.85}Zr_{0.10}La_{0.05}O_{2-δ}.

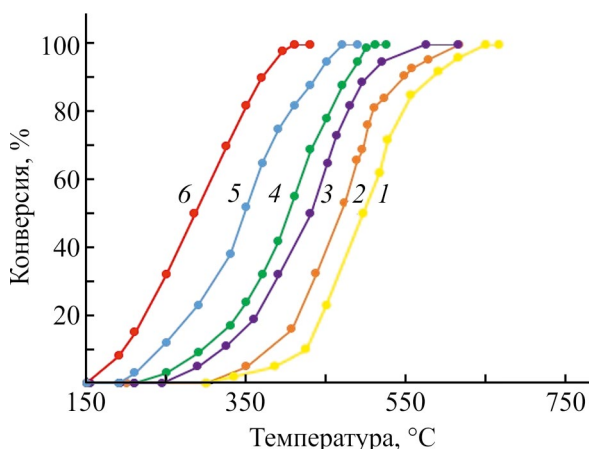


Рис. 4. Каталитическая активность образцов в реакции полного окисления метана.

1 — CeO_2 , 2 — $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 3 — $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 4 — $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, 5 — $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 6 — $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$.

Окисление метана на церийсодержащих катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–Ван Кревелена, согласно которому активной формой является решеточный кислород, вследствие этого активность катализатора в значительной степени определяется энергией связи металл–кислород. Энергия связи допированных систем ниже благодаря наличию кристаллографических искажений, что способствует увеличению скорости реакции. В результате удаления решеточного кислорода на поверхности катализатора происходит восстановление активных центров Ce^{4+} до Ce^{3+} и образование анионных вакансий, которые в свою очередь восполняются молекулярным кислородом. Следует отметить, что при этом наблюдается корреляция между температурой 90%-ного окисления церийсодержащих твердых растворов и радиусом иона-допанта [11]. Наиболее высокая активность фиксируется в присутствии катализатора $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, имеющего наибольший ионный радиус из исследованных ионов-допантов, что, по-видимому, обусловлено формированием кристаллической структуры, способствующей более высокой подвижности решеточного кислорода, и данный образец может быть использован в качестве носителя активного компонента — палладия.

Катализатор $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ продемонстрировал более высокую каталитическую активность по сравнению с образцом сравнения 0.5% $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что обусловлено проявлением носителем собственной каталитической активности, а также формированием различных поверхностных наноструктур

палладия и более высокой диспергируемостью нанесенного компонента по поверхности носителя, что, безусловно, способствует повышению активности.

Выводы

На основании проведенных исследований можно констатировать, что высокодисперсные флюорито-подобные твердые растворы $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — La, Nd, Gd, проявляют высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана. Установлено наличие корреляции между активностью и ионным радиусом редкоземельного допанта. Наиболее активным является образец $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, что обусловлено формированием структуры с наибольшими кристаллографическими искажениями по сравнению с неодим- и гадолинийсодержащими материалами. Твердый раствор $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ может быть использован в качестве носителя, при этом активность $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ превосходит активность $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о целесообразности его применения в составе каталитических композиций.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева за проведение исследований элементного состава образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. Ю. Либерман, Н. В. Нефедова — концепция работы, формулирование целей и задач эксперимента; Э. А. Юн, М. С. Боброва — синтез и ис-

следование каталитической активности образцов; Б. С. Клеусов — проведение рентгеновских исследований; Т. В. Конькова — определение текстурных характеристик.

Информация об авторах

Либерман Елена Юрьевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-9248>

Боброва Мария Сергеевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-0400-0814>

Юн Эрик Артемович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-1643-546X>

Клеусов Борис Сергеевич, н.с., АО «НИИГрафит»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3924-2616>

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7151-6317>

Нефедова Наталья Владимировны, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2340-9386>

Список литературы

- [1] Локтева Е. С. Методы реализации процессов «зеленой» химии. М.: Изд-во Триумф, 2021. С. 49.
- [2] Технологическое горение / Коллективная монография / Под ред. акад. С. М. Алдошина и чл.-корр. РАН М. И. Алымова. М., 2018. С. 132.
- [3] He L., Fan Y., Bellettre J., Yue J., Luo L. A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysis, mechanisms, reaction conditions and reactor designs // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 119. ID 109589. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109589>
- [4] Либерман Е. Ю., Симакина Е. А., Моисеев И. А., Изотова А. О., Конькова Т. В., Грунский В. Н. Синтез и активность нанодисперсных катализаторов SnO₂–CeO₂ в реакции окисления СО и метана // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 1. С. 87–93.
[Lieberman E. Y., Simakina E. A., Moiseev I. A., Izotova A. O., Kon'kova T. V., Grunsky V. N. Synthesis and activity of nanodispersed SnO₂–CeO₂ catalyst in the oxidation reactions of carbon monoxide and methane // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. N 1. P. 155–159. <https://doi.org/10.1134/S0023158420060051>].
- [5] Toscani L. M., Curyk P. A., Zimicz M. G., Halac E. B., Saleta M. E., Lamas D. G., Larrondo S. A. Methane catalytic combustion over CeO₂–ZrO₂–Sc₂O₃ mixed oxides // *Appl. Catal. A: General.* 2019. V. 587. ID 117235.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117235>
- [6] Chen S., Li S., You R., Guo Z., Wang F., Li G., Yuan W., Zhu B., Gao Y., Zhang Z., Yang H., Wang Y. Elucidation of active sites for CH₄ catalytic oxidation over Pd/CeO₂ via tailoring metal–support interactions // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 9. P. 5666–5677.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00839>
- [7] Иванова А. С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂ // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 6. С. 831–849.
<https://www.elibrary.ru/KYGLGR>
[Ivanova A. S. Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO₂ // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. N 6. P. 797–815.
<https://doi.org/10.1134/S0023158409060020>].
- [8] Иванов В. К., Щербakov А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2013. С. 21.
- [9] Кузнецова Т. Г., Садыков В. А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905.
<https://www.elibrary.ru/JUGBPD>
[Kuznetsova T. G., Sadykov V. A. Specific features of the defect structure of metastable nanodisperse ceria, zirconia, and related materials // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. N 6. P. 840–858.
<https://doi.org/10.1134/S0023158408060098>].
- [10] Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Yu. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for lowtemperature CO oxidation // *Catal. Today.* 2009. V. 144. N 3–4. P. 201–211.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.035>
- [11] Малютин А. В., Либерман Е. Ю., Михайличенко А. И., Аветисов И. Х., Кошкин А. Г., Конькова Т. В. Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов M_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O₂, где М — редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода // *Катализ в пром-сти.* 2013. № 3. С. 54–59. <https://www.elibrary.ru/QIWUIF>

ГИДРИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ВОДОРОДА TiFeH_{0.1}

© В. Н. Фокин¹, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, М. В. Лотоцкий^{1,2}, Б. П. Тарасов^{1,3,4}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

² HySA Systems Centre of Competence, University of the Western Cape,
Robert Sobukwe Rd., Bellville, 7535 South Africa

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

⁴ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет физики,
101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20
E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 29 февраля 2024 г.

После доработки 16 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Исследовано гидрирование сплава TiFe, приготовленного в условиях, близких к условиям крупномасштабного производства. Показано, что данный сплав в условиях эксперимента (дегазация при комнатной температуре, выдержка в водороде под давлением до 3.5 МПа и температуре до 350°C в течение 14 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры под давлением водорода) водород не поглощает. В то же время смесь исходного сплава с добавкой предварительно синтезированного твердого раствора водорода в интерметаллиде TiFe (TiFeH_{0.1}), взятой в количестве от 20 до 30 мас%, эффективно гидрируется в близких условиях — количество водорода в продукте гидрирования смеси приближается к 95% от содержания водорода в дигидриде TiFeH₂. Установлены оптимальные условия гидрирования сплава: температуры дегазации и гидрирования 20 и 280°C соответственно, давление водорода 3.0 МПа при общей продолжительности процесса 6 ч в присутствии 20 мас% TiFeH_{0.1}. Разработанную методику можно использовать для гидрирования водород-аккумулирующих сплавов на основе TiFe, производимых в крупных масштабах.

Ключевые слова: титан; железо; интерметаллид; водород; гидрирование; твердый раствор; TiFeH₂

DOI: 10.31857/S0044461824010055; EDN: LIUYTD

Одна из проблем водородной энергетики — компактное и безопасное хранение и транспортировка водорода [1]. Для решения этой проблемы пригоден метод хранения водорода в химически связанном состоянии — в виде гидридов интерметаллических соединений.

Одним из классических примеров использования интерметаллида как обратимо сорбирующего водород вещества является соединение TiFe. Водород-аккумулирующие свойства TiFe были открыты еще в 1974 г. J. J. Reilly и R. H. Wiswall [2], но интенсивность исследований этого соединения не ослабевает:

за 2020–2023 гг. опубликовано несколько обзоров [например, 3, 4] и более 100 работ как экспериментального, так и теоретического характера. Такой интерес обусловлен сравнительно высокой водородоемкостью гидрида TiFeH_2 (1.86 мас%), невысоким равновесным давлением диссоциации гидрида (~ 0.2 МПа при 20°C), устойчивостью к гидрогенолизу при повторении циклов гидрирование–дегидрирование, экологической безопасностью при работе, доступностью и невысокой стоимостью металлов, составляющих интерметаллид [2, 5].

Диаграмма состояния системы Ti-Fe характеризуется наличием двух интерметаллических соединений: TiFe , образующегося по перитектической реакции при 1320°C и кристаллизующегося в структурном типе CsCl ($a = 0.2975$ нм), и TiFe_2 , образующегося конгруэнтно, кристаллизующегося в структурном типе MgZn_2 [$a = 0.477(4)$, $c = 0.779(4)$ нм] и имеющего широкую область гомогенности (8–10 ат%).¹

Интерметаллид TiFe обратимо взаимодействует с водородом, образуя твердые растворы водорода в металлической матрице и гидриды интерметаллида общего состава TiFeH_x . В ходе гидрирования сначала образуется твердый раствор водорода ($x = \leq 0.2$; $a = 0.2979$ нм для состава, соответствующего $x = 0.06$), который после насыщения переходит в «моногидрид» и «дигидрид», составы которых соответствуют значениям x в диапазонах 0.94–1.7 и 1.7–2.0 соответственно. Образование «моногидрида» сопровождается ромбической деформацией кубической кристаллической решетки исходного интерметаллида с увеличением объема элементарной ячейки на формульную единицу TiFe ($\Delta V/V_0 = 11\text{--}12\%$). Образование «дигидрида» сопровождается дальнейшим ростом расширения ромбической кристаллической решетки ($\Delta V/V_0 = 17\text{--}18\%$) с возможной моноклинной деформацией [2, 5, 6].

Наилучшими сорбционными характеристиками из сплавов системы Ti-Fe обладает интерметаллическое соединение стехиометрического состава TiFe , имеющее область гомогенности около 3 ат% (49–51 ат% Ti).² Малая ширина области гомогенности требует особой тщательности при выплавке интерметаллида, так как отклонение стехиометрии в сторону снижения содержания Ti до 46–48 ат% вызывает появление в сплаве не взаимодействующего с водородом соединения TiFe_2 , а в двухфазных сплавах состава $\text{Ti} + \text{TiFe}$,

содержащих ≥ 52 ат% Ti , при гидрировании образуется устойчивый до высоких температур дигидрид TiH_2 [2, 7].

При кажущейся перспективности интерметаллида TiFe как обратимо сорбирующего водород вещества его практическое использование в металлгидридных аккумуляторах водорода затруднено необходимостью активации сплава в жестких условиях, а также высокими требованиями к соблюдению стехиометрии, чистоте исходного сплава и поглощаемого водорода [2, 5, 8]. Активация интерметаллида для его последующего гидрирования требует многократного повторения обработки в атмосфере водорода при высоких температурах ($> 500^\circ\text{C}$) и давлениях (> 6.5 МПа) или нагревания сплава до $400\text{--}450^\circ\text{C}$ под давлением водорода 0.7 МПа с последующим вакуумированием и повторным нагреванием при 200°C под давлением водорода 6.5 МПа [2, 5, 9].

Устранение проблем активации интерметаллида TiFe , упрощение методик работы с ним и улучшение его эксплуатационных характеристик по-прежнему не теряют своей актуальности, так как решение этих задач позволит разработать приемлемую технологию крупномасштабного производства такого интерметаллида и сплавов на его основе для широкого применения в аккумуляторах водорода и устройствах на их основе.

Одним из подходов к решению данных задач является использование легко гидрируемых добавок к исходному сплаву, включая интерметаллиды типа AB_5 [10, 11] и AB_2 [12]. По мнению авторов, аналогичную роль могла бы играть добавка предварительно наводороженного исходного сплава, процессы гидрирования и дегидрирования которого протекают в мягких условиях и не требуют предварительной активации.

Цель работы — оценка возможности эффективно гидрирования интерметаллического соединения TiFe как перспективного обратимо сорбирующего водород материала в присутствии добавки твердого раствора водорода в исходном интерметаллиде.

Экспериментальная часть

Интерметаллид TiFe готовили методом вакуумно-дуговой плавки в медном, охлаждаемом водой кристаллизаторе полупромышленной вакуумной дуговой печи с массой загрузки шихты 1 кг. Компоненты шихты включали титан чистотой 99.98% (марка ВТ1-00, ООО «РедМетСплав») и железо чистотой 99.9% (Арко Тип-1, ООО «СтальСервис»). Отжиг полученного сплава не проводили, далее такой сплав обозначен как TiFe^* .

¹ Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общей ред. акад. Н. П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. С. 569–571.

² Там же.

Для приготовления добавки предварительно наводороженного интерметаллида (TiFeH_x) использовали высокочистый TiFe, приготовленный сплавлением шихты соответствующих металлов (Ti и Fe) тех же производителей в лабораторной электродуговой печи (масса загрузки 20 г) с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением аргона 0.2 МПа высокой чистоты (марка 4.8, ООО «НИИ КМ»). Отжиг сплава проводили в запаянных в вакууме кварцевых ампулах при 800°C в течение 1440 ч, а затем — при 900°C в течение 240 ч. По данным химического анализа спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФК-2 (ООО «ПрофМТ») полученный сплав содержал 50 ат% Ti, рентгенофазовым анализом подтверждена его однородность и кристаллическая структура типа CsCl с периодом решетки $a = 0.2973$ нм.

Порошки сплавов TiFe для дальнейшего гидрирования готовили измельчением слитков в металлической ступке с последующим отсевом фракций с размером частиц 500 мкм. Навески порошка во всех синтезах составляли около 10 г; перед загрузкой в автоклав их тщательно перемешивали.

Гидрирование проводили в металлическом стакане, который помещали в реактор-автоклав лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл. Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4 (ООО «Манометр»).

Для гидрирования использовали высокочистый водород (99.999 мас%), выделяемый при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi₅ [13].

Содержание водорода в продуктах гидрирования устанавливали волюмометрическим методом и химическим анализом на универсальном элементном CHNOS анализаторе Vario MICRO cube (Elementar).

В ходе получения TiFeH_x порошок высокочистого интерметаллида TiFe дегазировали путем вакуумирования автоклава с образцом при температуре ~20°C в течение 1 ч, после чего автоклав заполняли водородом до давления 2.5 МПа. Поглощение водорода начиналось без индукционного периода и практически заканчивалось за 120 ч. По волюмометрическим данным содержание водорода в полученном гидриде соответствовало составу TiFeH_{1.96}. При уменьшении давления в автоклаве до 0.1 МПа происходит разложение дигидрида с выделением водорода до образования продукта, который, по данным химического анализа, содержал около 0.1 мас% водорода, что соответствует составу твердого раствора TiFeH_{0.1} с периодом решетки $a = 0.2981$ нм. Такой состав устойчив при комнатной температуре, а в атмосфере водорода гидрируется снова с образованием дигидрида TiFeH_{1.96}, который таким образом играет роль поставщика активного водорода и является эффективным гидрирующим агентом. Поэтому состав TiFeH_{0.1} можно использовать в качестве катализирующей добавки в экспериментальной работе по исследованию гидрирования сплавов в различных условиях.

Для дальнейших исследований использовали порошки сплава TiFe* и его смесей с TiFeH_{0.1}, взятых в различных соотношениях. Дегазацию и последующее гидрирование образцов проводили при различных температурах на протяжении нескольких циклов. Составы исследованных образцов и условия дегазации и гидрирования приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия дегазации и гидрирования сплава TiFe*

Образец	Состав образца	Количество добавки, мас%	Температура дегазации T , °C	Условия гидрирования		
				T , °C	P_{H_2} , МПа	количество циклов/ τ , ч
1	9.4 г TiFe* + 2.35 г TiFeH _{0.1}	25.0	20	300	3.5	5/10
2	7.8 г TiFe* + 2.34 г образца 1	30.0	20	300	3.0	6/12
3	12 г TiFe* + 3 г образца 1	25.0	250	270	3.0	5/10
4	11.55 г TiFe* + 3.47 г образца 1	30.0	150	280	2.5	6/12
5	10.4 г TiFe* + 2.1 г образца 3	20.0	20	300	2.5	5/10
6	8.6 г TiFe* + 2.58 г образца 3	30.0	20	280	3.2	4/8
7	8.75 г TiFe* + 2.63 г образца 6	30.0	20	290	2.8	3/6
8	9.31 г TiFe* + 1.86 г образца 6	20.0	20	280	3.0	3/6

Примечание. TiFe* — сплав TiFe, приготовленный вакуумно-дуговой плавкой без последующего отжига.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Aeris (Malven PANalytical B.V.) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне брэгговских углов $2\theta = 5^\circ\text{--}140^\circ$ при комнатной температуре. Дифрактограммы обрабатывали с использованием пакета программ полнопрофильного анализа GSAS.¹ Для учета приборной поправки использовали эталонную рентгенограмму отожженного корунда.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного анализа STA 409 Luxx (Netzsch), регистрацию кривых потерь веса и дифференциальную сканирующую калориметрию проводили при программируемом нагреве со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в потоке аргона.

Все операции по подготовке образцов для гидрирования и различных видов анализа проводили в сухом боксе (MBRAUN) в атмосфере аргона.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, б), выплавленный по описанной выше методике сплав TiFe^* содержал 85–90 мас% основной фазы TiFe , кристаллизующейся в пространственной группе симметрии $Pm\text{--}3m$ (221) с периодом решетки $a = 0.2976 \text{ нм}$, близким к значению, приведенному в литературе — $a = 0.2979 \text{ нм}$ [14]. Также было обнаружено присутствие малых (до 5 мас%) количеств твердого раствора на основе объемноцентрированной кубической решетки $\alpha\text{-Fe}$, интерметаллида TiFe_2 и кислородсодержащего интерметаллида $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$, появление которых можно объяснить диспропорционированием TiFe вследствие его взаимодействия с кислородом из остаточной атмосферы печи либо шихты технической чистоты при повышенных температурах [15].

Вместе с тем было установлено, что данный сплав в условиях получения твердого раствора $\text{TiFeH}_{0.1}$, указанных выше, водород не поглощает. Повышение температуры в реакторе до 300°C при давлении водорода 3.5 МПа и продолжительности гидрирования 14 ч также не привело к образованию гидридных фаз интерметаллида TiFe^* . Вероятной причиной подавления реакции гидрирования является пассивация поверхности частиц сплава кислородом с образованием плотного слоя оксидов титана, затрудняющего доступ водорода к активным центрам диссоциатив-

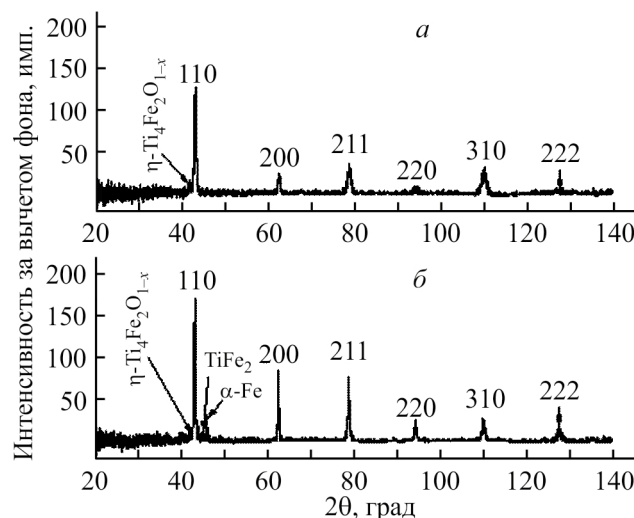


Рис. 1. Дифрактограммы смеси выплавленного сплава TiFe без последующего отжига (TiFe^*) с 30 мас% $\text{TiFeH}_{0.1}$, прогидрированной при 300°C под давлением водорода 3 МПа в течение 12 ч (а), и выплавленного сплава TiFe без последующего отжига (TiFe^*) (б).

ной хемосорбции молекул H_2 (кластеры железа) [5, 16]. Дальнейшие эксперименты по гидрированию порошка сплава TiFe^* проводили на его смесях с добавкой 20–30 мас% твердого раствора водорода в TiFe при температурах $20\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении водорода 2.5–3.5 МПа. Дегазацию проводили вакуумированием образцов при различных температурах в течение 1 ч (табл. 1).

Для определения продолжительности (τ) и моментов завершения процессов гидрирования, проведенных в различных условиях, был применен метод циклирования, заключающийся в многократном повторении процесса нагревания автоклава при температуре синтеза в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. В процессах циклирования при разогревании смеси происходит постепенное выделение из гидридной фазы интерметаллида активного водорода, способствующего началу гидрирования интерметаллида в сплаве. Скорость этого процесса со временем уменьшается практически до нуля, но с началом нового цикла процесс повторяется.

Смесь состава $\text{TiFe}^* + 25 \text{ мас\% } \text{TiFeH}_{0.1}$ (табл. 1, образец 1), дегазированная при комнатной температуре в течение 1 ч и выдержанная в атмосфере водорода под давлением 3.5 МПа в течение 24 ч, поглощает ограниченное количество водорода, соответствующее превращению твердого раствора в дигидрид, сам сплав TiFe^* в данных условиях не гидрируется. Проведение по одному циклу при 100 и

¹ Larson A. C., Von Dreele R. B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. 2004. <http://mill2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/pssp/pdf/GSASManual.pdf>

Таблица 2
Результаты профильного анализа дифрактограмм

Образец (фактор расхожимости R_p)	Фаза	Количество, мас%	Период решетки, нм		Объем элементарной ячейки, нм ³
			a	c	
TiFe* (0.0499)	TiFe	86.0(—)	0.297648(9)	—	0.02637(2)
	α -Fe	5.9(4)	0.27917(4)	—	0.021756(9)
	TiFe ₂	3.6(2)	0.4748(1)	0.7912(4)	0.15449(8)
	η -Ti ₄ Fe ₂ O _{1-x}	4.4(3)	1.1216(2)	—	1.4100(6)
TiFe* + 30 мас% TiFeH _{0.1} (0.0677)	TiFe	94.9(—)	0.29788(1)	—	0.026431(4)
	η -Ti ₄ Fe ₂ O _{1-x}	5.1(5)	1.1263(2)	—	1.4289(9)

Примечание. «—» — соединение кристаллизуется в кубической кристаллической решетке, имеющей только один параметр a ; TiFe* — сплав TiFe, приготовленный вакуумно-дуговой плавкой без последующего отжига.

200°C также не приводит к образованию дигирида из основной массы, но при повышении температуры до 300°C образуется дигидрид интерметаллида TiFeH_{0.2}. Выделенный продукт реакции содержал около 0.1 мас% водорода, что соответствует составу TiFeH_{0.1} и свидетельствует о практически полном гидрировании исходного сплава TiFe* (за исключением соединения TiFe₂). Проведение синтеза по описанной методике при 200, 230 и 300°C в условиях циклирования не привело к заметному увеличению содержания водорода в выделенных продуктах реакции.

Все дальнейшие опыты по поиску оптимальных условий гидрирования сплава TiFe* заключались в изменении температуры дегазации и гидрирования, давления водорода, продолжительности синтеза и количества катализирующей добавки, проводились по методике, приведенной для образца 1 (табл. 1), кроме образцов 6–8 (табл. 1), не подвергавшихся циклированию при различных температурах, и заканчивались при снятии давления образованием твердого раствора водорода в TiFe. На дифрактограммах продуктов (типичный пример приведен на рис. 1, а) образование такой фазы проявляется в снижении интенсивности и уширении соответствующих пиков, относящихся к интерметаллиду TiFe. При этом пики примесей и даже слабые пики основной фазы (например, 220 и 222) становятся сравнимыми с шумом, что затрудняет проведение количественного анализа по рентгеновским данным. Результаты профильного анализа дифрактограмм TiFe* и образца 2 (табл. 1; рис. 1) приведены в табл. 2.

В качестве каталитической добавки использовались образцы 1, 3, 6 (табл. 1), что не повлияло на конечный состав продукта (табл. 1). Температура дегазации исходной смеси (табл. 1, образцы 3, 4) также

не влияет на состав конечного продукта. Приведенная в таблице температура гидрирования является оптимальной для данного состава смеси и указанных условий гидрирования. При уменьшении количества добавляемого к сплаву TiFe* твердого раствора до 10 мас% (температура гидрирования 280°C, давление водорода 3.0 МПа, 10 циклов) поглощение водорода не наблюдается.

По данным дифференциального термического анализа, все образцы, подвергнутые нескольким циклам гидрирования–дегидрирования, показывают слабый, но хорошо воспроизводимый эндозффект между 150 и 200°C с пиком при 177°C, сопровождающийся потерей массы порядка 0.1%. В качестве примера на рис. 2 приведена дериватограмма образца 8 (табл. 1) (кривая ДСК показана после вычета базовой линии). Наблюдаемая потеря массы (0.1%) свидетельствует о полном разложении твердого раствора с образованием интерметаллида.

Все исследованные образцы гидрируются при указанных условиях с образованием продуктов, содержащих, по данным волюмометрии, 1.76 мас% водорода, что соответствует 94.6% содержания водорода в дигидриде TiFeH₂, а при уменьшении давления в автоклаве продукт теряет водород, и при выгрузке получается продукт, содержащий около 0.1 мас% водорода, что соответствует составу твердого раствора TiFeH_{0.1}. Оптимальными условиями для успешного гидрирования сплава можно считать следующие: количество катализирующей добавки 20 мас%, температуры дегазации и гидрирования 20 и 280°C соответственно, давление водорода 3.0 МПа, общая продолжительность процесса 6 ч (3 цикла гидрирования–дегидрирования), размер частиц исходной шихты до 500 мкм (табл. 1, образец 8). Разработанная методика может являться способом гидрирования

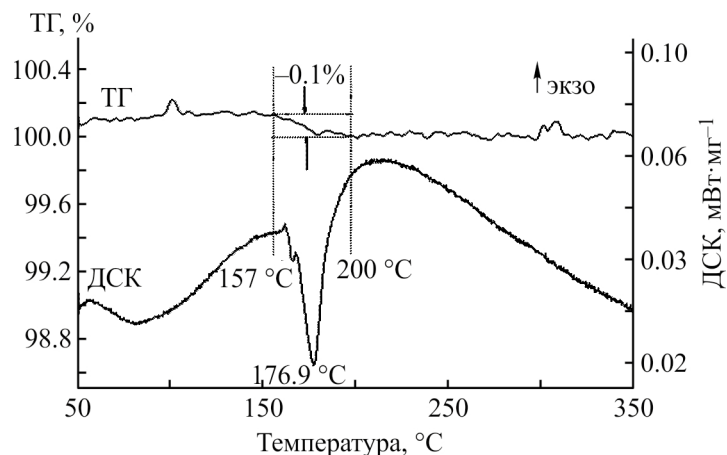


Рис. 2. Дериватограмма смеси выплавленного сплава TiFe без последующего отжига (TiFe*) с 20 мас% TiFeH_{0.1}, прогидрированной при 280°C под давлением водорода 3 МПа в течение 6 ч.

неотожженных сплавов на основе TiFe при их крупномасштабном производстве.

Основной причиной наблюдаемого улучшения водородсорбционных свойств сплава TiFe* в присутствии добавки легко гидрируемого твердого раствора водорода, видимо, является появление «активированного» водорода в ходе гидрирования и дегидрирования добавки. Аналогичные эффекты, обуславливающие повышенную каталитическую активность металлгидридов в реакциях переноса водорода [17] и часто ассоциируемые с эффектом спилловера [18], обычно приписывают образованию атомарного водорода, дающего возможность не принимать во внимание лимитирующий гидрирование процесс диссоциативной хемосорбции молекул H₂ на дезактивированных активных центрах (кластеры железа в случае TiFe [16]). В условиях экспериментов, проводимых в данной работе (газофазная реакция гидрирования под давлением водорода выше 1 атм), перенос атомарного водорода из твердого раствора водорода к поверхности частиц сплава TiFe* представляется маловероятным вследствие быстрой рекомбинации атомов H на пути от места их генерации к поверхности гидрируемого сплава. В то же время в работах [19, 20] было показано, что процессы диссоциации молекул H₂ и рекомбинации атомов H, находящиеся в динамическом равновесии при абсорбции–десорбции водорода металлгидридами, сопровождаются эмиссией в приповерхностный слой газовой фазы колебательно-возбужденных молекул водорода. Последние являются более долгоживущими, чем атомарный водород, и могут играть определяющую роль в гидрировании частиц TiFe, поверхность которых пассивирована. Также не исключена возможность переноса атомарного водорода по механизму спилловера через

образующиеся на поверхности пассивированных частиц TiFe оксиды титана [18].

Другим фактором, облегчающим гидрирование сплава TiFe* в присутствии твердого раствора водорода, может быть локальный разогрев участков реакционной смеси за счет выделяющегося тепла реакции перехода фазы твердого раствора в дигидрид. Этого тепла оказывается достаточно для инициирования начала гидрирования порошка TiFe* [21]. Начало гидрирования также сопровождается растрескиванием частиц сплава с обнажением новых, неокисленных поверхностей TiFe.

Таким образом, общая сумма факторов составляет синергический эффект, способствующий быстрому началу гидрирования интерметаллида, которое заканчивается в процессе охлаждения реактора в атмосфере водорода до комнатной температуры практически полным образованием дигирида TiFeH₂.

Дальнейшие работы могут быть связаны с поиском возможности и условий уменьшения температуры гидрирования.

Выводы

Эффективное гидрирование сплава на основе интерметаллического соединения TiFe, получаемого в условиях крупномасштабного производства, возможно в присутствии добавки твердого раствора водорода в интерметаллиде состава TiFeH_{0.1}.

Благодарности

В работе использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00418, <https://rscf.ru/project/23-13-00418/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Н. Фокин — синтез гидридных фаз интерметаллида TiFe; П. В. Фурсиков — обработка и анализ данных рентгенофазового анализа, Э. Э. Фокина — подготовка образцов для исследований, М. В. Лотоцкий — концепция статьи; Б. П. Тарасов — анализ литературы и обсуждение результатов.

Информация об авторах

Фокин Валентин Назарович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4364-598X>
Фурсиков Павел Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-2258>
Фокина Эвелина Эрнестовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>
Лотоцкий Михаил Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8387-2856>
Тарасов Борис Петрович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1062-3063>

Список литературы

- [1] Amirthan T., Perera M. S. A. The role of storage systems in hydrogen economy: A review // J. Natural Gas Sci. Eng. 2022. V. 108. ID 104843. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104843>
- [2] Reilly J. J., Wiswall R. H. Formation and properties of iron titanium hydride // Inorg. Chem. 1974. V. 13. N 1. P. 218–222.
- [3] Qureshi F., Yusuf M., Arham K. M., Ibrahim H., Ekeoma B. C., Kamyab H., Rahman M. M., Nadda A. K., Chelliapan S. A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques // Fuel. 2023. V. 340. ID 127574. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127574>
- [4] Tarasov B. P., Fursikov P. V., Volodin A. A., Bocharnikov M. S., Shimkus Yu. Ya., Kashin A. M., Yartys V. A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M. V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 13647–13657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>
- [5] Лотоцкий М. В., Дэвидс М. В., Фокин В. Н., Фокин Э. Э., Тарасов Б. П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор) // Теплоэнергетика. 2024. № 3. С. 85–101. <https://doi.org/10.56304/S0040363624030032> [Lototsky M. V., Davids M. W., Fokin V. N., Fokina E. E., Tarasov B. P. Hydrogen-accumulating materials based on titanium and iron alloys (review) // Thermal Engineering. 2024. V. 71. N 3. P. 264–279. <https://doi.org/10.1134/S0040601524030030>].
- [6] Reidinger F., Lynch J. F., Reilly J. J. An X-ray diffraction examination of the FeTi–H₂ system // J. Phys. F: Metal Phys. 1982. V. 12. P. L49–L55.
- [7] Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. Hydrogenation of Ti_xFe_{2–x}-based alloys with overstoichiometric Ti ratio (x = 1.1, 1.15 and 1.2) // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 38363–38369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.077>
- [8] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. P. 877–888. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)
- [9] Santhosh A., Kang S., Keilbart N., Wood B. C., Klassen T., Jerabek P., Dornheim M. Influence of near-surface oxide layers on TiFe hydrogenation: Mechanistic insights and implications for hydrogen storage applications // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. P. 18776–18789. <https://doi.org/10.1039/D3TA02205F>
- [10] Bratanich T., Solonin S., Skorokhod V. Hydrogen sorption peculiarities of mechanically activated intermetallic TiFe and TiFe–MmNi₅ (LaNi₅) mixtures // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. P. 1049–1051. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00042-0)
- [11] Zhang H. F., Lu M. Q., Li W. Activation of TiFe–LaNi₅ compound particles // Acta Metall. Sinica A. 1997. V. 10. N 2. P. 131–133. <https://amse.org.cn/EN/Y1997/V10/I2/131>
- [12] Kim H., Faisal M., Lee S.-I., Jung J. Y., Kim H.-J., Hong J., Lee Y.-S., Shim J.-H., Cho Y. W., Kim D. H., Suh J.-Y. Activation of Ti–Fe–Cr alloys containing identical AB₂ fractions // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. ID 158876. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158876>
- [13] Сон В. Б., Шимкус Ю. Я., Можжухин С. А., Боچارников М. С., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni₅ в системах водородного аккумулирования энергии // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 9. С. 1332–1339. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090108> [Son V. B., Shimkus Yu. Ya., Mozzhukhin S. A., Bocharnikov M. S., Fokina E. E., Tarasov B. P. Application of intermetallics (La,Ce)Ni₅ in hydrogen energy storage systems // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 9. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].

- [14] Melnyk G. A., Tremel W. The titanium-iron-antimony ternary system and the crystal and electronic structure of the interstitial compound Ti_5FeSb_2 // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 349. P. 164–171. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00921-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00921-0)
- [15] Davids M. W., Lototsky M. Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. N 23. P. 18155–18162. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.106>
- [16] Züchner H., Kirch G. Auger electron spectroscopy investigation of the activation of TiFe for hydrogen uptake // *J. Less-Common Met.* 1984. V. 99. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90344-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90344-8)
- [17] Kato S., Matam S. K., Kerger P., Bernard L., Battaglia C., Vogel D., Rohwerder M., Züttel A. The origin of the catalytic activity of a metal hydride in CO_2 reduction // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 6028–6032. <https://doi.org/10.1002/anie.201601402>
- [18] Lalik E., Parker S. F., Irvine G., da Silva I., Gutmann M. J., Romanelli G., Druzbecki K., Kosydar R., Krzystyniak M. Hydrogen spillover in tungsten oxide bronzes as observed by broadband neutron spectroscopy // *Energies.* 2023. V. 16. ID 5496. <https://doi.org/10.3390/en16145496>
- [19] Shmal'ko Yu. F., Lototsky M. V., Klochko Ye. V., Solovey V. V. The formation of excited H species using metal hydrides // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 231. N 1–2. P. 856–859. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01772-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01772-0)
- [20] Shmal'ko Yu. F., Klochko Ye. V., Lototsky M. V. Influence of isotopic effect on the shift of the ionization potentials of hydrogen desorbed from the metal hydride surface // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1996. V. 21. P. 1057–1059. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00040-7)
- [21] Бабак В. Н., Фокина Э. Э., Бабак Т. Б., Фокин В. Н. Механизм гидрирования переходных металлов в смеси с интерметаллическими соединениями // *ЖПХ.* 1993. Т. 66. № 4. С. 721–731 [Babak V. N., Fokina E. E., Babak T. B., Fokin V. N. Hydrogenation of transition metals in mixtures with intermetallic compounds // *Russ. J. Appl. Chem.* 1993. V. 66. N 4. Part 1. P. 595–603].
-

КОНТАКТЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ С БАРЬЕРНЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

© Е. П. Корчагин¹, Ю. И. Штерн¹, И. Н. Петухов¹, Д. Г. Громов¹,
М. Ю. Штерн¹, М. С. Рогачев¹, Р. М. Рязанов²

¹ Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»,
124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1

² Научно-производственный комплекс «Технологический центр»,
124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1
E-mail: eg.ad2013@yandex.ru

Поступила в Редакцию 22 февраля 2024 г.

После доработки 26 апреля 2024 г.

Принята к публикации 16 мая 2024 г.

Предложен способ получения контактов на основе W–Ni и W–Co, выполняющих функции диффузионно-барьерных слоев в конструкции термоэлементов. Контакты сформированы электрохимическим осаждением пленок W–Ni и W–Co на образцах наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$, $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, GeTe и PbTe, используемых для изготовления термоэлементов. Получены пленки толщиной до 15 мкм с разбросом по толщине не более 5%. Содержание вольфрама в составе пленок W–Ni составило 33.5 мас%, в пленках W–Co — 29.7 мас%. Удельное сопротивление и удельное контактное сопротивление пленок составило $3.4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м и $3.8 \cdot 10^{-9}$ Ом·м² соответственно. Адгезионная прочность пленок составляет 10–13 МПа. Установлено, что контакты, сформированные на образцах термоэлектрических материалов электрохимическим осаждением пленок на основе W–Co, могут быть использованы в конструкции термоэлементов с рабочими температурами до 900 К.

Ключевые слова: контакты; тугоплавкие металлы; термоэлемент; электрохимическое осаждение; сплав металлов; адгезия; удельное сопротивление; диффузионно-барьерные слои

DOI: 10.31857/S0044461824010067; EDN: NYRSNN

Сдерживающим фактором широкого применения термоэлектрических генераторов является их низкий коэффициент полезного действия, определяемый в основном эффективностью термоэлементов. Эффективность может быть увеличена за счет повышения термоэлектрической добротности термоэлектрических материалов, из которых изготавливаются термоэлементы [1, 2]. Также для увеличения коэффициента полезного действия может быть увеличена разность температур между горячими и холодными спаями термоэлементов, что повлечет за собой расширение интервала их рабочих температур.

В настоящее время разработаны термоэлектрические материалы, которые могут быть использованы для создания термоэлементов с рабочими температурами 200–1200 К [3, 4]. Следует, однако, отметить,

что для всех термоэлектрических материалов добротность имеет существенную температурную зависимость с наличием достаточно резкого максимума при определенных температурах. Таким образом, максимальные значения добротности термоэлектрических материалов наблюдаются в узком интервале температур. В связи с этим для создания эффективных термоэлементов, работающих в широком интервале температур, необходимо использовать несколько различных термоэлектрических материалов. Реализовать это можно с помощью создания многосекционных ветвей в термоэлементах. Каждая секция работает в определенном интервале температур и изготавливается из термоэлектрических материалов, имеющих максимальную добротность в этом интервале температур [5, 6].

Важной задачей при изготовлении эффективных многосекционных термоэлементов является обеспечение высококачественной коммутации секций в ветвях термоэлементов с помощью контактных систем. Структура контактных систем должна обеспечивать высокую адгезию и омический контакт с термоэлектрическим материалом, а также устранять взаимную диффузию материалов контакта и соединяемых термоэлектрических материалов при повышенных температурах, что определяет барьерные свойства контакта [7–9].

В термоэлементах с рабочими температурами до 500 К контактная система может представлять собой однослойную структуру. В качестве контактного и одновременно барьерного слоя используется Ni, пленки которого получают вакуумным напылением [7, 8]. Однако проведенные нами исследования показали, что при температурах выше 580 К никелевые контакты перестают выполнять функции диффузионно-барьерных слоев, в этом случае необходимо использовать многослойные контактные системы [7].

Для реализации основных способов соединения ветвей с коммутирующей шиной и секций в многосекционном термоэлементе, например, пайкой или с помощью эвтектических сплавов при высоких температурах требуется повышенная толщина пленочного контакта. Как показали эксперименты, для предотвращения разрушения материала контакта в процессе коммутации его толщина должна быть больше 5 мкм [9]. Удельное сопротивление контактов должно быть не больше сопротивления материалов, используемых для коммутации в структуре термоэлемента, как правило, эта величина составляет $\sim 10^{-7}$ Ом·м.

Использование толстопленочных контактов позволяет также увеличить барьерные свойства, определяющие способность контактов устранять взаимную диффузию материала контакта и соединяемых термоэлектрических материалов при повышенных температурах [9]. Эффективным способом формирования толстопленочных контактов является электрохимическое осаждение металлов и их сплавов. Электрохимическое осаждение чистых пленок W возможно только из высокотемпературных солевых расплавов, например на основе NaCl и KCl, при температурах 1200–1500 К.* Однако такие температуры не позволяют использовать данный способ при формировании диффузионно-барьерных слоев на образцах термоэлектрических материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, GeTe и PbTe, которые явля-

ются наиболее эффективными в интервале температур до 900 К [5].

При электрохимическом осаждении из электролитов с органическими растворителями, например, на основе формамида и диметилсульфоксида образуются толстые пленки W с существенным содержанием оксидных соединений [10], характеризующиеся высоким электрическим сопротивлением, что неприемлемо для контактов. Решением указанной проблемы является электрохимическое осаждение слоев, содержащих кроме тугоплавких металлов, в нашем случае W, другие металлы, например Ni или Co [11]. Использование W при изготовлении контактов определяется его низким удельным сопротивлением ($5.5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Кроме того, W имеет высокий атомный вес и низкий коэффициент диффузии $10\text{--}12 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Эти параметры определяют его использование в качестве материала диффузионно-барьерных слоев в структуре контактов.

Цель работы — получение и исследование контактов, формируемых электрохимическим осаждением сплавов W на образцы термоэлектрических материалов.

Экспериментальная часть

Контакты формировали на образцах наноструктурированных твердых растворов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (0.14 мас% PbCl_2 и 1.80 мас% Te), $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (0.16 мас% CuBr), GeTe (7.2 мас% Bi) и PbTe (0.3 мас% PbI_2 и 0.3 мас% Ni), полученных в [5] искровым плазменным спеканием нанодисперсных порошков этих материалов. Указанные твердые растворы имеют высокую термоэлектрическую добротность, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ используются для изготовления ветвей термоэлементов с рабочими температурами до 600 К, а GeTe и PbTe — до 900 К [5, 12].

Существенное влияние на качество контактов оказывает состояние поверхности образцов термоэлектрических материалов [8, 9]. В связи с этим подготовке поверхности образцов в данной работе уделялось повышенное внимание. После механической безабразивной обработки поверхности образцов, перед электрохимическим осаждением, проводили ее декапирование в течение 3 мин в одном из растворов, содержащих 20% HNO_3 (х.ч., Merck KGaA), 30% NaOH (ч.д.а., AppliChem GmbH) или 30% CH_3COOH (х.ч., Clearsynth labs LTD).

Электрохимическое осаждение пленок проводили в электролитах, состав которых представлен в табл. 1. Осаждение W–Ni из электролита № 1 проводили при pH 8.5, температуре 363 К, токе $20 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, в течение

* Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника. Справочник. М.: Металлургия, 1987. С. 314–317.

Таблица 1

Составы растворов электролитов, использованных для электрохимического осаждения пленок сплавов W–Ni и W–Co

Компонент	Производитель	Электролит № 1	Электролит № 2
NiSO ₄ ·7H ₂ O (ч.)	Honeywell International Inc.	13 г·л ⁻¹	—
CoSO ₄ ·7H ₂ O (ч.)	Acros Organics B.V.B.A.	—	10 г·л ⁻¹
Na ₂ WO ₄ (ч.)	Cleartsynth labs LTD	68 г·л ⁻¹	60 г·л ⁻¹
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (ч.д.а.)	Cleartsynth labs LTD	200 г·л ⁻¹	—
NH ₄ Cl (ос.ч.)	Cleartsynth labs LTD	50 г·л ⁻¹	—
(NH ₄) ₂ SO ₄ (ч.)	Acros Organics B.V.B.A.	—	250 г·л ⁻¹
NH ₄ OH (ч.), 25%	ООО «АЛЬДОСА»	—	120 мл·л ⁻¹
NaOH (ч.д.а.)	AppliChem GmbH	—	18 г·л ⁻¹

Примечание. «—» — отсутствие компонента.

30 мин. Режим осаждения W–Co из электролита № 2: pH 12–14, температура 328 К, ток 8–12 А·дм⁻², время 30 мин.

Исследование элементного состава пленок проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6010 PLUS/LA (JEOL), снабженном приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool (Oxford Instruments). Перед исследованием поверхности пленок образцы термоэлектрических материалов со сформированными пленками промывали в ацетоне (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД») с последующей сушкой в потоке N₂ (ос.ч., ООО «Фирма «ХОРСТ»). После чего образцы помещали в рабочую камеру микроскопа. Исследование образцов проводили в вакууме, при давлении менее 10⁻⁴ Па. Изображение поверхности пленки получали с помощью детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для определения толщины пленок на образцах формировали скол и проводили исследование боковой поверхности с помощью растрового электронного микроскопа.

Измерение адгезионной прочности пленок проводили с помощью метода прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50 (PCE Instruments). С целью оптимизации процесса измерения с помощью фотолитографии на пленке формировали контактные площадки размером 1 мм². Адгезионную прочность определяли в значениях усилия отрыва на единицу площади (Па). Погрешность измерения адгезионной прочности не превышала 5%.

Определение удельного электрического сопротивления сформированных электрохимическим осаждением пленок проводили следующим образом. Измеряли поверхностное сопротивление пленок четырехзондовым методом на установке RM3000

(Jandel) с относительной погрешностью 0.3%. Затем определяли удельное сопротивление по формуле

$$\rho = R_s h, \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление, R_s — поверхностное сопротивление, h — толщина пленки.

Толщину пленки измеряли на контактном профилометре Tencor P-7 (KLA Instruments). Для этой цели с помощью фотолитографии на пленке формировали ступеньку. Толщину пленки определяли с погрешностью, не превышающей 10%.

Для определения удельного контактного сопротивления пленок, сформированных на образцах термоэлектрических материалов, использовали методику и измерительный стенд, разработанные авторами [13]. Методика позволяет проводить измерение контактного сопротивления с разрешением 10⁻¹⁰ Ом·м².

Исследование диффузионно-барьерных свойств пленок W–Co, сформированных на образцах Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃, проводили после их отжига при температуре 600 К. Пленки W–Co, сформированные на образцах GeTe, отжигали при температуре 900 К.

Для определения барьерных свойств на пленки W–Co, сформированные на образцах Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃, наносили оловянный припой с использованием слабоактивного флюса [3% NH₄Cl ос.ч. (Cleartsynth labs LTD) в глицерине х.ч. (AppliChem GmbH)]. Данную структуру отжигали в термокамере в течение 5 ч при температуре 600 К.

Обсуждение результатов

Морфология поверхности и структура пленок W–Ni и W–Co, сформированных на образцах термо-

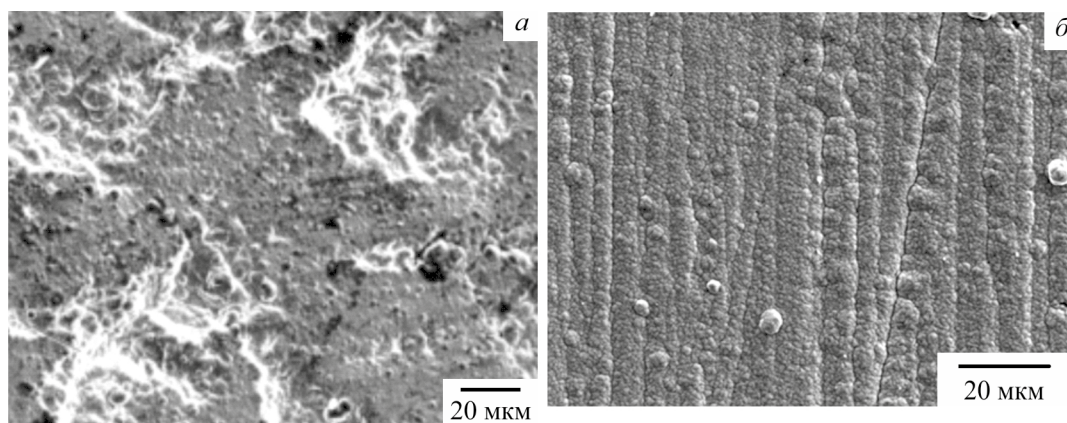


Рис. 1. Изображение поверхности пленок W–Ni (а) и W–Co (б), полученных на образцах GeTe.

электрических материалов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, GeTe и PbTe, была сходной. Поэтому далее, как пример, представлены пленки W–Ni и W–Co, сформированные на некоторых из указанных термоэлектрических материалов. На рис. 1 представлено изображение поверхности пленок W–Ni и W–Co, полученных на образцах GeTe.

Значения толщины пленок W–Ni и W–Co практически не различались по поверхности всего образца, разброс по толщине не превышал 10%.

При исследованиях скола образцов GeTe со сформированной пленкой W–Ni толщиной 1.5 мкм в пленке обнаружены поры. Наличие пор в пленке W–Ni не позволяет использовать ее в качестве диффузионно-барьерного слоя в структуре контактной системы, так как через поры происходит взаимная диффузия компонентов термоэлектрического материала на поверхность пленки W–Ni и компонентов материала

коммутационного слоя, формируемого впоследствии на пленке W–Ni, например Sn, в термоэлектрический материал. Взаимная диффузия компонентов приводит в первом случае к увеличению электрического сопротивления контакта, во втором — к изменению параметров термоэлектрического материала.

В пленках W–Co пор не обнаружено, что позволяет использовать эти пленки в качестве диффузионно-барьерного слоя в структуре контакта. В связи с этим адгезионную прочность, удельное контактное сопротивление и барьерные свойства исследовали только пленок W–Co.

В результате энергодисперсионного анализа элементного состава пленок W–Ni и W–Co, полученных на образцах термоэлектрических материалов на основе GeTe (рис. 2, табл. 2), установлено наличие большего количества углерода в пленке W–Ni. Это связано с использованием цитратного лиганда для

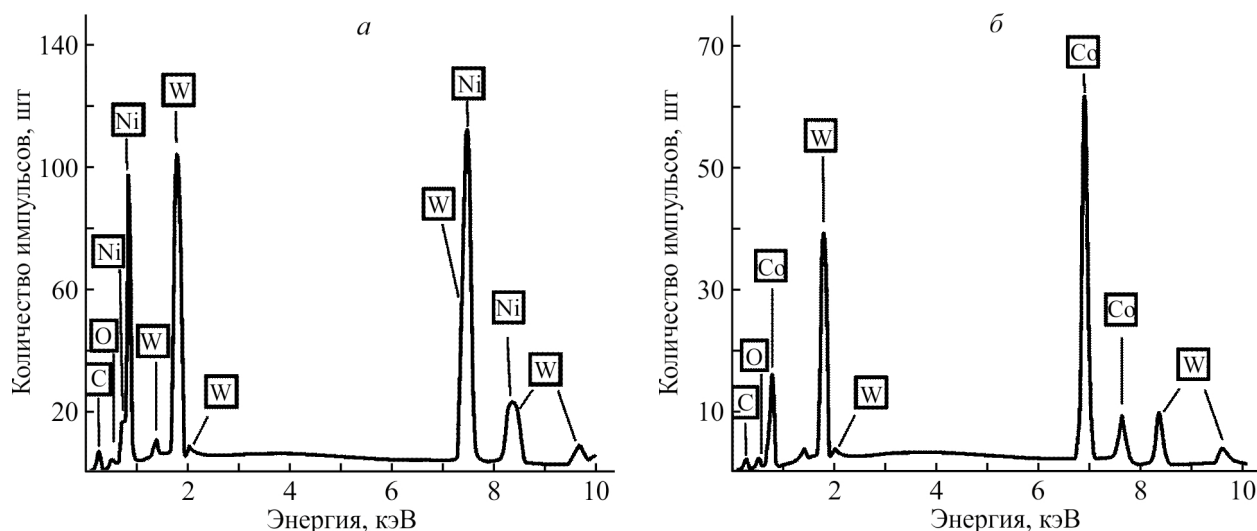


Рис. 2. Энергодисперсионная диаграмма состава пленок сплавов W–Ni (а) и W–Co (б), полученных на образцах GeTe.

Таблица 2
Элементный состав пленок, полученных на образцах GeTe

W–Ni			W–Co		
элемент	мас%	ат%	элемент	мас%	ат%
C	4.7	23.9	C	1.5	8.3
Ni	61.8	64.9	Co	68.1	77.9
W	33.5	11.2	W	29.7	10.9
—	—	—	O	0.7	2.9

Примечание. «—» — отсутствие компонента.

осаждения W–Ni, который попадал в поры, содержащиеся в пленке W–Ni, что затрудняло его удаление при промывании образцов. При получении пленок W–Co такой проблемы не было, так как цитратный лиганд при их осаждении не использовался. Кроме того, в этой пленке не было пор, что позволяло проводить эффективную очистку образцов.

Толщина пленки W–Co составила 15.2 мкм (рис. 3) после электрохимического осаждения в течение 30 мин. На пленке W–Co сформирован слой Sn толщиной порядка 35 мкм.

В результате исследований с использованием поэлементного картирования скола образца термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (рис. 4) установлено, что после термической обработки Co частично продиффундировал в пленку оловянного припоя. В то же время диффузии Sn в термоэлектрический материал не произошло. Концентрация Sn максимальная в пленке припоя. Олово в образце термоэлектрического материала отсутствует (рис. 4). Увеличение времени отжига не влияло на барьерные свойства контакта, барьерный слой W–Co блокировал проникновение Sn в термоэлектрический материал. В связи с этим в области контакта при повышенных температурах

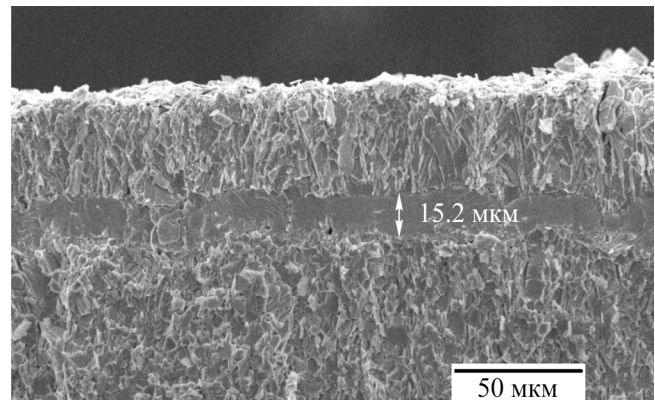


Рис. 3. Изображение скола образца $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ с нанесенной контактной системой W–Co/Sn после отжига при 600 К.

параметры термоэлектрического материала не изменялись.

Барьерные свойства пленок W–Co, сформированных на образцах GeTe (рис. 4), исследовали после отжига образцов при 900 К в течение 5 ч. Отжиг не повлиял на барьерные свойства контакта, т. е. взаимной диффузии компонентов материала контактной системы W–Co/Sn в образец GeTe и компонентов

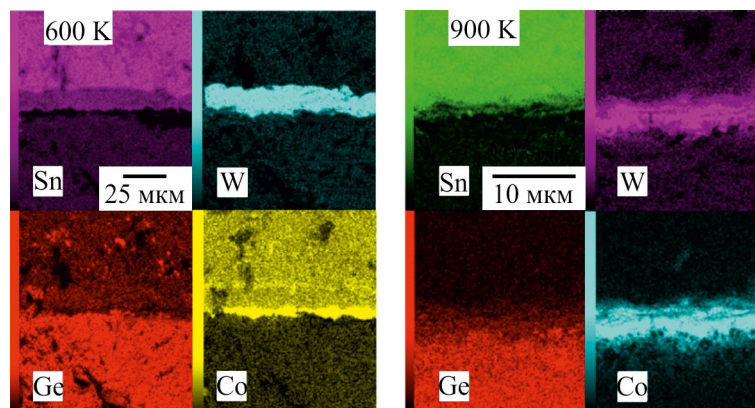


Рис. 4. Поэлементное картирование скола образцов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ и GeTe со сформированной контактной системой W–Co/Sn после отжига при 600 и 900 К.

Таблица 3

Значения адгезионной прочности пленок W–Co, сформированных на образцах термоэлектрических материалов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, GeTe, PbTe

Состав раствора для декапирования поверхности образцов	Адгезионная прочность, МПа		
	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	GeTe	PbTe
20% HNO_3	10.78	1.05	5.43
30% NaOH	2.43	13.35	1.78
30% CH_3COOH	9.33	2.57	12.49

термоэлектрического материала в контактную систему не наблюдали, что подтверждается энергодисперсионным анализом. Таким образом, можно утверждать, что сформированные пленки W–Co выполняли функции диффузионных барьеров при температурах до 600 К в контактах, сформированных на образцах $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, до 900 К в контактах на образцах GeTe.

Пленки W–Co формировали на образцах термоэлектрических материалов, поверхность которых декапировали в различных растворах. Для каждого термоэлектрического материала установлен состав растворов, при декапировании которым получены максимальные значения адгезионной прочности пленок W–Co (табл. 3). Адгезионная прочность пленок W–Co не изменялась после термообработки.

Удельное сопротивление пленок W–Co составляло $(3.3\text{--}3.5) \cdot 10^{-7}$ Ом·м, удельное контактное сопротивление не превышало $3.8 \cdot 10^{-9}$ Ом·м² для всех пленок, сформированных на образцах термоэлектрических материалов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, GeTe, PbTe.

Выводы

Установлены условия, при которых могут быть получены равномерные по толщине пленки W–Ni и W–Co на образцах термоэлектрических материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, GeTe и PbTe. Пленки W–Co после термического воздействия обладают барьерными свойствами, т. е. предотвращают взаимную диффузию компонентов материалов контактных систем в образцы термоэлектрических материалов и компонентов термоэлектрического материала в контактные системы, имеют низкие значения удельного сопротивления и удельного контактного сопротивления, а также высокую адгезионную прочность, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к контактам в структуре термоэлементов. Сформированные контакты могут быть использованы в термоэлементах с рабочими температурами до 900 К.

Перспективой дальнейших исследований является увеличение содержания W в контактных пленках, что

может привести к увеличению их барьерных свойств и позволит использовать контакты в термоэлементах, изготовленных на основе SiGe, с рабочими температурами до 1200 К.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00494).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. П. Корчагин — определение режимов и составов раствора электролита, проведение процесса электрохимического осаждения пленок; Ю. И. Штерн — обоснование выбора материалов, используемых для изготовления контактов, определение диффузионно-барьерных свойств контактов; И. Н. Петухов — разработка способов подготовки поверхности образцов термоэлектрических материалов; Д. Г. Громов — энергодисперсионный анализ элементного состава пленок; М. Ю. Штерн — определение электрофизических параметров полученных пленок; М. С. Рогачев — измерение адгезионной прочности контактов; Р. М. Рязанов — исследование состава и морфологии поверхности пленок.

Информация об авторах

Корчагин Егор Павлович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5618-0608>

Штерн Юрий Исаакович, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3882-389X>

Петухов Иван Николаевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2905-4649>

Громов Дмитрий Геннадьевич, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4563-9831>

Штерн Максим Юрьевич, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0279-2393>

Рогачев Максим Сергеевич, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5108-0555>

Рязанов Роман Михайлович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2464-8712>

Список литературы

- [1] Wu D., Feng D., Xu X., He M., Xu J., He J. Realizing high figure of merit plateau in $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ via enhanced Bi solution and Ge precipitation // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 805. P 831–839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.120>
- [2] Lee K. H., Shin W. H., Kim H.-S., Lee K., Roh J. W., Yoo J., Kim J.-I., Kim S. W., Kim S.-I. Synergetic effect of grain size reduction on electronic and thermal transport properties by selectively-suppressed minority carrier mobility and enhanced boundary scattering in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloys // *Scr. Mater.* 2019. V. 160. N 15. P. 1519. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.038>
- [3] Vishwakarma A., Chauhan N. S., Bhardwaj R., Johari K. K., Dhakate S. R., Gahtori B., Bathula S. Melt-spun SiGe nano-alloys: Microstructural engineering towards high thermoelectric efficiency // *J. Electron. Mater.* 2021. V. 50. P. 364–374. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08560-6>
- [4] Yang Z., Wang S., Sun Y., Xiao Y., Zhao L.-D. Enhancing thermoelectric performance of n-type PbTe through separately optimizing phonon and charge transport properties // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 828. ID 154377. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154377>
- [5] Shtern M. Yu. Nanostructured thermoelectric materials for temperatures of 200–1200 K obtained by spark plasma sintering // *Semiconductors.* 2023. V. 56. N 13. P. 437–443. <https://doi.org/10.1134/S1063782622130152>
- [6] Yu Y., Xu X., Bosman M., Nielsch K., He J. Germanium-telluride-based thermoelectrics // *Nat. Rev. Electr. Eng.* 2024. <https://doi.org/10.1038/s44287-023-00013-6>
- [7] Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Gromov D., Kozlov A., Karavaev I. Thin-film contact systems for thermocouples operating in a wide temperature range // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 852. ID 156889. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156889>
- [8] Zhu X., Cao L., Zhu W., Deng Y. Enhanced interfacial adhesion and thermal stability in bismuth telluride/nickel/copper multilayer films with low electrical contact resistance // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. ID 1801279. <https://doi.org/10.1002/admi.201801279>
- [9] Korchagin E., Shtern M., Petukhov I., Shtern Y., Rogachev M., Kozlov A., Mustafiev B. Contacts to thermoelectric materials obtained by chemical and electrochemical deposition of Ni and Co // *J. Electron. Mater.* 2022. V. 51. P. 5744–5758. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09860-9>
- [10] Фуалков Ю. Я., Грищенко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наук. думка, 1985. С. 95–97.
- [11] Asgari M., Ghasem B., Monirvaghefi M. Electroless deposition of Ni–W–Mo–Co–P films as a binder-free, efficient and durable electrode for electrochemical hydrogen evolution // *Electrochim. Acta.* 2023. V. 446. ID 142001. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142001>
- [12] Zoui M. A., Bentouba S., Stocholm J. G., Bourouis M. A review on thermoelectric generators: Progress and applications // *Energies.* 2020. V. 13. N 3606. P. 1–32. <https://doi.org/10.3390/en13143606>
- [13] Штерн М. Ю., Караваев И. С., Рогачев М. С., Штерн Ю. И., Мустафоев Б. Р., Корчагин Е. П., Козлов А. О. Методики исследования электрического контактного сопротивления в структуре металлическая пленка–полупроводник // *Физика и техника полупроводников.* 2022. Т. 56. № 1. С. 1097–1104. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51689.01>

УПРАВЛЕНИЕ МАГНИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ В СИСТЕМАХ ДИНАМИЧЕСКОГО ОНЛАЙН-КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ КСЕНОЭСТРОГЕНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© А. С. Губин¹, П. Т. Суханов¹, А. А. Кушнир¹, А. А. Евдокимов², Д. В. Болдырев²

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19

² Северо-Кавказский федеральный университет,
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1
E-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 марта 2024 г.
После доработки 16 апреля 2024 г.
Принята к публикации 28 апреля 2024 г.

Предложена автоматизированная онлайн-система для динамического извлечения и концентрирования бисфенола А, октилфенола и нонилфенола из водных растворов. Система включает в себя три перистальтических насоса и колонку с магнитным сорбентом, который удерживается неодимовыми магнитами. Переключение потоков осуществляется при помощи шестиходового крана. В автоматизированном режиме также проводится регенерация сорбента и возвращение его в колонку для концентрирования. Наночастицы Fe_3O_4 , функционализированные гুমатами ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$), использованы в качестве сорбентов. Распределенный по колонке сорбент удерживали двумя неодимовыми магнитами и пропускали через слой $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$ раствор, содержащий фенолы. Изучено влияние взаимного расположения магнитов на распределение сорбента по сечению колонки. Установлено, что наиболее полно сечение колонки заполняется при использовании двух магнитов, отведенных на расстояние 0.2–0.3 мм от колонки. Максимальные коэффициенты концентрирования (2071–2100) после десорбции метанолом и упаривания получены при скоростях пропускания $0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

Ключевые слова: магнитные сорбенты; динамическое онлайн-концентрирование; бисфенол А; октилфенол; нонилфенол; управление в системах; автоматизированные системы

DOI: 10.31857/S0044461824010079; EDN: SFXIHU

Магнитные сорбенты благодаря своим свойствам (магнетизм, большая удельная площадь поверхности, уникальная структура пор, химическая и термическая стабильность, способность эффективно отделяться от смеси с помощью внешнего магнитного поля) применяются для выделения и концентрирования различных соединений [1, 2].

Динамическое концентрирование — подход, который может использоваться как для аналитических целей, так и препаративного выделения целевых компонентов. К недостаткам данного метода следует отнести относительно большой объем пробы, к существенным преимуществам — достижение высоких коэффициентов концентрирования [3].

В последнее время значительное развитие получили проточные, или «online» методы. Они подразумевают непрерывный циклический процесс сорбции, десорбции и регенерации сорбента. Подобные процессы можно легко автоматизировать. Системы динамического онлайн-концентрирования с применением магнитных сорбентов — современный подход к извлечению и концентрированию, начавший развиваться с конца 2000-х годов [4]. Однако такой способ извлечения и концентрирования имеет ряд проблем: сорбент необходимо не только иммобилизовать, но и обеспечить равномерное распределение по продольному и поперечному сечению колонки. Взаимодействие в системах магнитная наночастица–неодимовый магнит и управление магнитными частицами достаточно хорошо изучено в области медицины и биотехнологий [5], но задачи, решаемые в данных областях, совершенно другие — перемещение наночастиц или их фокусировка около органа-мишени. Для сорбционного концентрирования в поточных системах такой подход не подходит, поскольку не формируется слой сорбента определенной толщины.

В настоящее время широкое распространение получают миниатюризированные микропоточные системы на основе микрочипов и микроплат [6]. Они очень эффективны, но характеризуются крайне ограниченной областью применения (в основном в аналитической химии) из-за высоких требований к предварительной очистке пробы. Пробы или образцы, которые невозможно очистить до определенных стандартов, не могут быть использованы в таких системах, поскольку они существенно снижают сорбционную емкость колонки при пропуске раствора. Также требуется применение высокого давления для прохождения пробы, микрочипы относительно дороги в изготовлении и не могут масштабироваться для использования в препаративных целях. Указанных недостатков лишены системы, в которых извлечение и концентрирование происходит в колонке. При меньшей эффективности они обладают большей универсальностью и позволяют значительно снизить требования к чистоте пробы, сорбент может быть легко регенерирован. Наибольшие трудности представляет упаковка таких колонок, а именно равномерное распределение в них сорбента [7]. Упаковка должна обеспечить стабильный слой определенной толщины, характеризующийся относительной равномерностью и отсутствием каналов в глубине сорбента и в пристеночном слое. Обычно распределение сорбента по колонке устанавливается экспериментальным путем. Проводится серия опытов с различным расположением

магнитов: одиночный — с одной стороны колонки, два — с каждой из сторон, расположенных параллельно, перпендикулярно или в иных положениях относительно друг друга.

Цель работы — оценить возможность применения автоматизированной системы для динамического концентрирования бисфенола А, нонилфенола и октилфенола с применением магнитного сорбента на основе гуматов и провести оценку характеристик динамического концентрирования, а также разработать установку для автоматического управления магнитным сорбентом.

Экспериментальная часть

Для сборки установки для онлайн-магнитной твердофазной микроэкстракции использовали автоматические перистальтические насосы BT600LC-S (Baoding chuanguai precision pump Co.) с возможностью управления персональным компьютером, трехходовые и шестиходовые краны Valco (внутренний диаметр 1.3 мм, EUDF-L10UW, Valko). Колонки для размещения сорбента с внутренним диаметром 1.3 мм, длиной 50 см выполняли на заказ из боросиликатного стекла марки Pyrex (Arc International). Для удержания сорбента использовали неодимовые магниты ($4.5 \times 2.5 \times 1.8$ мм, 1.47 Тл, ПО «Альт»). Соединение всех частей системы для динамического концентрирования осуществляли при помощи силиконовых трубок с внутренним диаметром 1.4 мм (Siliconium). Для отвода и подвода магнитов к колонке использовали сервомотор Powerful Nylon Gear Servo Motor SG-5010, плату на контроллере Arduino, источник питания для контроллера Arduino (9 В), источник питания для сервомотора (6 В), потенциометр 10 кВ (все — ООО «Амперка»).

В качестве цифрового регулятора стеновой установки использовали компактное программируемое реле для локальных систем автоматизации ПР100 (ООО «Производственное объединение «ОВЕН»). В качестве автоматизированного рабочего места оператора, являющегося источником задающих воздействий для цифрового регулятора, использовали персональный компьютер с предустановленным специализированным программным обеспечением Owen Process Manager (ООО «Производственное объединение «ОВЕН»), которое позволяет осуществлять связь между приборами и персональными компьютерами посредством соответствующих преобразователей интерфейсов. Для вывода и редактирования текстовых и цифровых параметров системы применяли компактную символьную панель с управля-

емой логикой ИПП 120 (ООО «Производственное объединение «ОВЕН») совместно с контроллерами или модулями ввода и вывода, подключенными по сети через интерфейс RS-485. Схема подключения устройств представлена на рис. 1.

Перемешивание и центрифугирование растворов осуществляли верхнеприводной мешалкой MXB-S3500L (YOTEC Instruments Co.) и центрифугой ОЛЦ-3п (ООО «ЕС-Лаб») соответственно. Взвешивание проводили на весах лабораторных ВЛТЭ-510Т (ООО «Весовые Технологии») и аналитических Vibra AF 225DRCE (Vibra). Упаривание концентратов выполняли на испарительном концентраторе в токе азота EvaPor (ООО «Компания Пущинские лаборатории»). Для газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием применяли хроматограф Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD (Agilent Technologies). Магнитные характеристики синтезированного сорбента изучали с помощью магнитометра VSM-7410S (Lake Shore). pH раствора контролировали с помощью pH-150M (АО «Аквилон»).

Растворители квалификации х.ч. (н-гексан, диэтиловый эфир, ацетон, ацетонитрил, метиловый спирт, все — АО «ЭКОС-1») применяли без дополнительной очистки. Для десорбции использовали метиловый спирт (для газовой хроматографии, 99.9% чистого вещества, ООО ТД «ХИММЕД»). Систему промывали деионизированной водой, полученной с помощью системы водоподготовки RiOs-DI (Merck Millipore), HCl и NaOH (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»). Для приготовления растворов бисфенола А, нонилфенола, октилфенола (наиболее распространенные фенольные ксеноэстрогены [8]) применяли стандартные образцы для ГХ/ВЭЖХ с содержанием чистого вещества не менее 97% (ООО ТД «ХИММЕД»).

Для синтеза сорбента применяли гуминовые кислоты, выделенные из сапропеля, отобранного из озе-

ра Чистое, Воронежский биосферный заповедник, Воронежская область. Выделение проводили с применением HCl, HF и NaOH (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») по алгоритму [9]. Основной недостаток гуминовых кислот — их частичная растворимость в органических растворителях, которая мешает проведению десорбции [10]. Необходимо удаление растворимой в органических растворителях составляющей гуминовых кислот. Для этого 10 г гуминовых кислот, выделенных из сапропеля, помещали в сосуд, добавляли 150 мл воды, 30 мин интенсивно перемешивали ($1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$), далее 20 мин воздействовали ультразвуком (ультразвуковая ванна ПСБ-1322-05, ЗАО НПО «Техноком»), отделяли надосадочную жидкость, осадок промывали деионизированной водой. Повторяли перемешивание, обработку ультразвуком и промывку (двухкратно). Промытый осадок переносили в экстрактор Сокслета (ООО «ЦНТС ХимБиоБезопасность»), в котором последовательно проводили экстракцию н-гексаном, диэтиловым эфиром, смесью ацетон–вода (12:1, об.), метиловый спирт–вода (12:1, об.) и ацетонитрил–вода (12:1, об.). После каждой экстракции проводили промывание деионизированной водой, далее осадок высушивали при 50°C . Порции 0.05 г препарата помещали в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф, добавляли 1 мл воды, н-гексана, диэтилового эфира, ацетона, метилового спирта или ацетонитрила, затем ее помещали в центрифугу, перемешивали 1 мин при $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и отстаивали в течение 30 мин. Отбирали пробу и проводили анализ методом газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием.

Отсутствие хроматографических пиков или их малая интенсивность, за исключением пиков растворителей, свидетельствовала об удалении растворимой в воде и органических растворителях фракции гуминовых кислот.



Рис. 1. Схема подключения устройств управления автоматизированной установкой для онлайн-концентрирования с применением магнитных сорбентов.

Синтез сорбента на основе гуматов ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$) приводили по методике, изложенной в работе [11]. Fe_3O_4 получены с использованием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, АО «ЛенРеактив») и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»). Сорбенты синтезированы с использованием тетраэтилортосиликата (99%, Acros Organics), цитрата натрия (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), диметилформамида (х.ч., АО «ЛенРеактив») и тионилхлорида (не менее 99.5% основного вещества, Acros Organics).

Система для онлайн-магнитной твердофазной микроэкстракции состоит из трех емкостей Е1–Е3 (рис. 2). В одну заливали раствор фенолов, в другую — суспензию магнитного сорбента. Для подачи раствора или суспензии сорбента применяли перистальтический насос ПН1. В емкости Е3 содержится деионизированная вода. Колонка К1 служит для сорбционного концентрирования. Для равномерного распределения сорбента по колонке предложена установка собственного изготовления, состоящая из двух магнитов, помещенных на раму (рис. 3). Эмульсия магнитного сорбента в воде перемещалась со скоростью $0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ по колонке и перемешивалась двумя магнитами за счет поступательных движений вверх-вниз, осуществляемых с помощью эксцентрика. После прекращения подачи суспензии магнитного сорбента в колонку и равномерного распределения магниты прижимались к колонке с применением манипулятора, управляемого сервомотором. Для десорбции растворитель из емкости Е3 направляется в реверсном режиме с помощью перистальтического насоса ПН2 в колонку К1. В колонке К2 проводили регенерацию сорбента. Петля П1 служит для выравнивания потоков при неравномерности подачи. Емкости Е4, Е5 и Е6 содержали соответственно воду, н-гексан и смесь метиловый спирт–вода (10:1, об.). Сорбент сначала промывается н-гексаном, затем метиловым спиртом с добавлением воды (10:1, об.) и после водой. По окончании промывки магниты отводятся от колонки К2, и вода из емкости Е4 уносит регенерированный сорбент обратно в колонку К1. Управление потоками осуществляется с применением шестиходового крана и четырех трехходовых кранов.

Установка работает в шести режимах. На первом (рис. 2, а) происходит заполнение колонки сорбентом. Для этого суспензия сорбента подается насосом ПН1 в колонку К1 со скоростью не более $0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. В колонке из потока суспензии магнитами отделяется сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$, который распределяется за счет работы устройства для периодического воздействия постоянными магнитами (рис. 3), затем

фиксируется магнитами, закрепленными на манипуляторе. Вода после колонки направляется через шестиходовой кран.

Далее через колонку из емкости Е2 пропускают раствор фенолов для сорбционного концентрирования (рис. 2, б) с заданной скоростью пропускания, которая автоматически устанавливается оператором. В колонке К1 происходит их сорбционное концентрирование. Маршрут потока после колонки К1 аналогичен предыдущему этапу.

В ходе третьего режима проводится десорбция фенолов (рис. 2, в). Для этого 1 мл метилового спирта перистальтическим насосом ПН2 подается в систему из емкости Е4. Через шестиходовой кран ШК (положение 3-2) направляется в колонку К1, где происходит десорбция. Далее поток метилового спирта вместе с десорбированным фенолом направляется через ШК и далее на анализ.

Затем сорбент отправляется на регенерацию в колонку К2 (рис. 2, г). Для этого деионизированная вода из емкости Е3 с большой скоростью подается в колонку К1. Магниты отводятся манипулятором от колонки К1, и сорбент потоком воды через ШК попадает в колонку К2, где улавливается двумя магнитами, приводимыми в движение манипуляторами. Вода направляется через ШК на слив.

Далее начинается промывка сорбента (рис. 2, д). Сначала происходит промывка водой из емкости Е4, затем 1 мл смеси метиловый спирт–вода (10:1, об.) из емкости Е6, затем 1 мл н-гексана из емкости Е5, снова 1 мл смеси метиловый спирт–вода (10:1, об.). Завершается процесс переносом сорбента из колонки К2 обратно в колонку К1 (рис. 2, е). Для этого отводят магниты манипулятором от колонки К2, подают с большой скоростью деионизированную воду из Е4. Для улавливания магнитного сорбента в колонке К1 включают устройство для периодического воздействия постоянными магнитами (рис. 3).

Для установления характеристик сорбции в динамических условиях пропускали 1 дм^3 раствора (рН 3) из емкости Е2 со скоростью пропускания растворов 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10 $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ через колонку К1. После колонки К1 раствор фенолов отправляли на анализ, переводя ШК в положение 5-4. Колонку заполняли 1 см^3 сорбента (в пересчете на сухое вещество). Десорбцию проводили 2 см^3 метилового спирта. Строили выходные кривые сорбции в координатах $c/c_0 = f(V)$, где c и c_0 — концентрации фенолов ($\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$) на выходе и входе в систему соответственно; V — объем пробы, прошедший через колонку (см^3). По выходным кривым находили объем до проскока (см^3) и коэффициент концентрирования в ди-

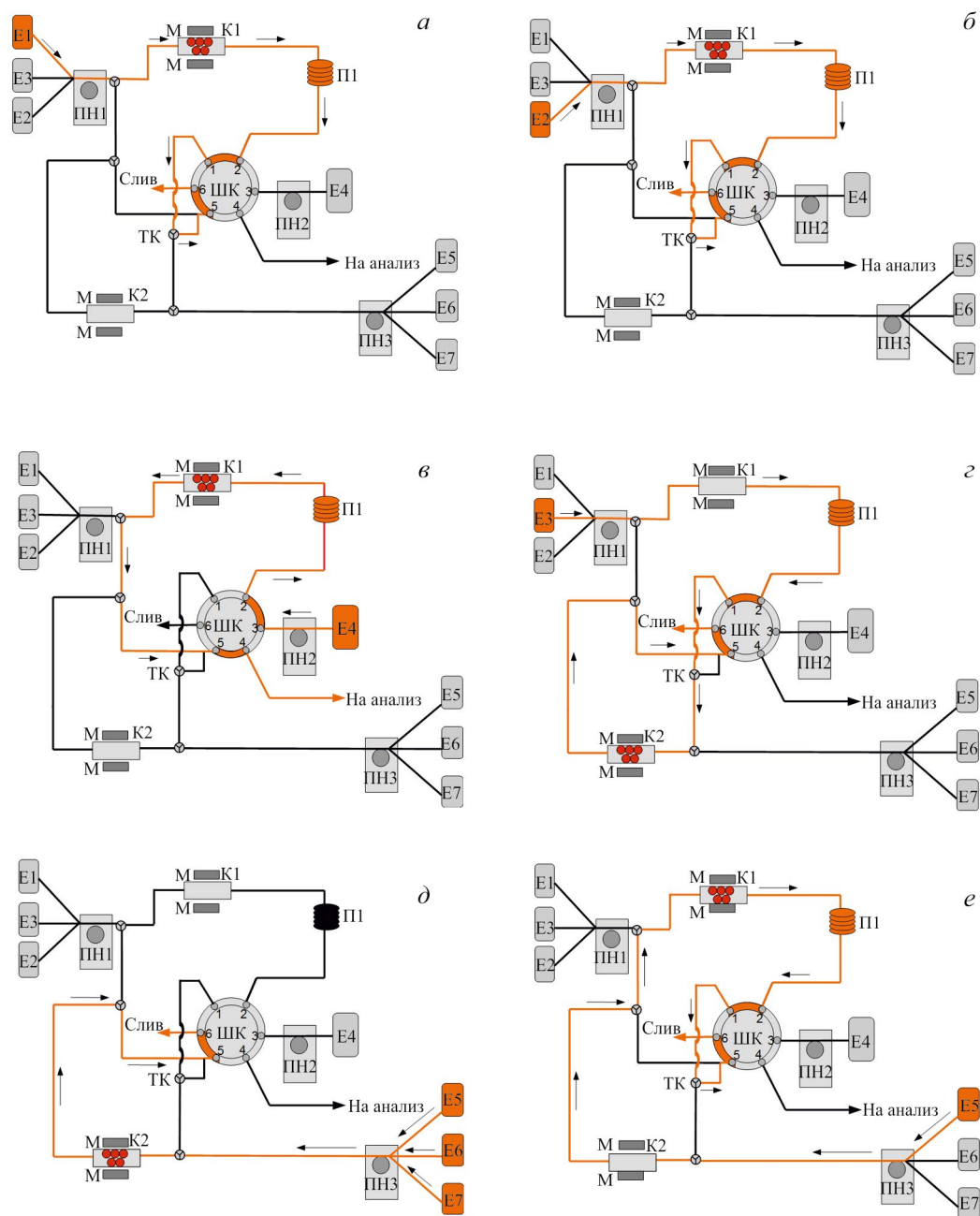


Рис. 2. Схема стандовой автоматизированной установки для онлайн-концентрирования с применением магнитных сорбентов.

Е — емкости, ПН — перистальтический насос, М — магниты, К — колонки, П — петля, ШК — шестиходовой кран, ТК — трехходовой кран.

Работа стандовой установки в различных режимах: заполнение колонки K1 сорбентом (*a*), сорбционное концентрирование (*b*), элюирование фенолов (*c*), перенос сорбента в колонку K2 для регенерации (*d*), промывка сорбента водой и растворителями (*d*), перенос регенерированного сорбента обратно в колонку K1 для сорбционного концентрирования (*e*); оранжевым цветом показаны действующие потоки в каждом режиме.

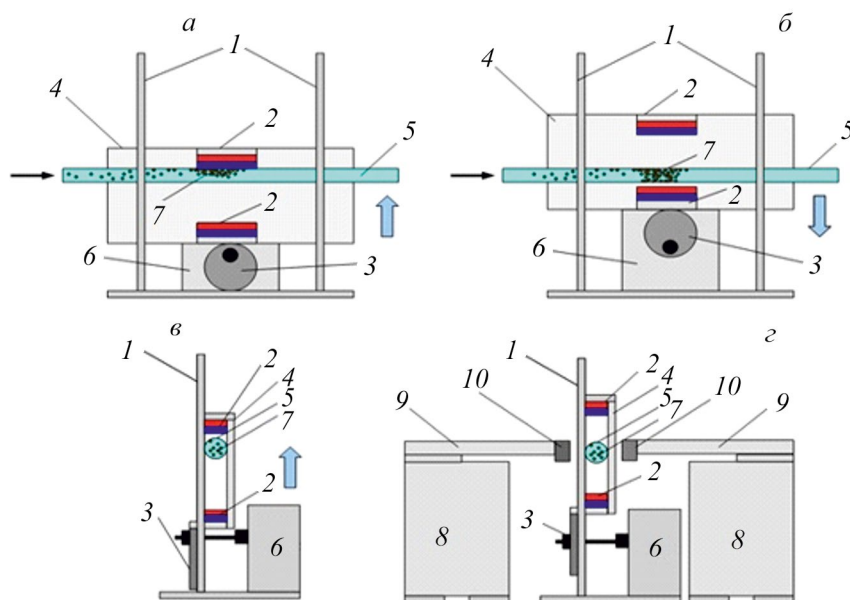


Рис. 3. Устройство для периодического воздействия постоянными магнитами на концентрирующий патрон.

1 — направляющие оси, 2 — неодимовые магниты, 3 — эксцентрик, 4 — рамка, 5 — колонка, 6 — двигатель, 7 — магнитный сорбент, 8 — сервомотор, 9 — манипулятор, 10 — неодимовые магниты на манипуляторе для фиксации сорбента в колонке.

Положение с опущенной рамой (а), поднятой рамой (б), вид сбоку (в), соответствующий положению с опущенной рамой (показан без сервомоторов с манипуляторами), и положение с подведенными манипуляторами с магнитами для фиксации сорбента в колонке (г).

динамических условиях K согласно уравнениям (1), (2) [12]:

$$K = c_c / c_0, \quad (1)$$

где c_0 и c_c — концентрация аналита в исходном водном растворе и в объеме сорбента ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) в момент 10%-ного проскока соответственно.

$$c_{\text{ТВ}} = m / V_{\text{ТВ}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{ТВ}}$ — объем сухого сорбента в колонке (см^3); $m = c_0 V_{10\%}$ — масса аналита (мг), сорбированного твердой фазой из объема, соответствующего 10%-ному проскоку.

Также рассчитывали коэффициент концентрирования (EF) как отношение исходной концентрации фенолов до сорбции к концентрации после сорбции, десорбции метанолом и упаривания метанольного концентрата. Концентрацию фенолов устанавливали методом газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием.

Для оптимизации распределения сорбента в колонке K1 выполнялось моделирование распределения магнитного сорбента. Для этого 0.5 г сорбента помещали в колонку и фиксировали с помощью од-

ного, двух магнитов, двух магнитов в положении, перпендикулярном относительно друг друга, и двух магнитов, находящихся на небольшом расстоянии (0.3 мм) друг от друга. Распределение магнитного сорбента изучали с помощью микрофотографий. Для этого использовали зеркальную камеру Nikon D5200 с макрообъективом AF-S Micro-Nikkor 105mm f/2.8G IF-ED VR и макрофильтром KnightX. По полученным фотографиям выбирали наиболее равномерно распределенный вариант по продольному и поперечному сечению колонки. Также визуальное с применением микрофотографий устанавливали предельный расход жидкости в колонке, при котором происходит унос сорбента, удерживаемого магнитом, в диапазоне скоростей $0.5\text{--}12.0 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Для удержания наночастиц сорбента в колонке при динамических условиях концентрирования нами применены магниты с постоянной силой 1.47 Тл. Перед сорбцией магнитный сорбент необходимо относительно равномерно распределить по сечению колонки. Такая задача не решается простой установкой магнитов с одной или обеих сторон колонки.

Если пропустить суспензию магнитного сорбента в воде через колонку, с двух сторон которой установлены два магнита, то магнитный сорбент образует в колонке узкую полосу в самом начале зоны воздействия магнитов и практически не распределяется по сечению колонки и не формирует слой, необходимый для сорбции.

Магниты поднимаются вверх и вниз с заданной частотой и попеременно воздействуют на сорбент в колонке. Эмульсия магнитного сорбента в воде перемещается с небольшой скоростью по колонке и перемешивается двумя магнитами за счет поступательных движений вверх-вниз, осуществляемых с помощью эксцентрика. При этом на магнитные частицы попеременно воздействует скорость течения воды и неодимовые магниты, что позволяет сорбенту медленно двигаться вдоль колонки, распределяясь в продольном сечении. В то же время сорбент распределяется в поперечном сечении за счет движения вверх и вниз под действием магнитов, что приводит к равномерному распределению $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$, который формирует относительно однородный слой. Как только такой слой сформировался, магниты на раме отводятся, и равномерно упакованный в колонке слой сорбента фиксируется другими магнитами, приводимыми в движение с помощью манипулятора, управляемого сервомотором.

Для оптимизации условий распределения были проведены эксперименты с одним и двумя магнитами, а также рассмотрены различные варианты расположения двух магнитов. При установке магнита с одной стороны образуется зона сорбента, покрывающая приблизительно 50–70% площади поперечного сечения колонки (рис. 4, а). Сорбент распределяется внутри колонки в виде игольчатых структур, вытянутых по магнитным линиям.

При установке двух магнитов формируется зона магнитного сорбента по всей высоте колонки (рис. 4, б). Слой сорбента образует столб в поперечном сечении, оставляя незаполненными области около боковых стенок колонки. По длине колонки образуется длинная зона сорбента, удерживаемая магнитами, которая находится посередине колонки. Она касается дна и верхней части колонки, но не касается боковых стенок.

Расположение магнитов перпендикулярно друг другу позволяет сорбенту практически полностью заполнить все сечение колонки (рис. 4, в). Ранее [13] было показано, что такой вариант наиболее эффективен. Однако на практике, вероятно, распределение сорбента зависит от силы магнита, намагниченности насыщения и разброса размера частиц магнитного

сорбента. По бокам колонки в поперечном сечении формируются небольшие зоны, не занятые сорбентом, либо плотность сорбента в этих зонах значительно ниже, чем в центральной, верхней и нижней части колонки. При проведении сорбционного концентрирования это способствует возникновению пристеночных эффектов и уносу сорбента. Наиболее эффективным вариантом оказалось отведение магнитов от колонки на расстояние 0.2–0.3 мм (рис. 4, г). В таком случае сечение колонки относительно равномерно заполняется сорбентом, формируя слой длиной, соответствующей зоне влияния приближенных к колонке магнитов. Эффективность сорбции в таком случае оказалась максимальной.

Еще одним важным критерием стабильной работы колонки в динамических условиях является неподвижность слоя сорбента. Поскольку сорбент иммобилизован только за счет магнита, основными параметрами, определяющими унос, являются намагниченность насыщения и скорость потока (расход пропускаемого раствора). Установлена скорость потока при постоянной силе магнита 1.47 Тл, при котором не происходит унос сорбента (рис. 5). При небольших значениях намагниченности насыщения ($8\text{--}15 \text{ э.м.е} \cdot \text{г}^{-1}$) скорость пропускания сорбента, при которой происходит унос сорбента, составляет $2\text{--}4 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, при значительной намагниченности насыщения ($64 \text{ э.м.е} \cdot \text{г}^{-1}$), которая характерна для немодифицированного Fe_3O_4 , может достигать значительных величин ($12 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$).

Сорбция в основном происходит за счет образования водородных связей, поскольку исходные гуминовые кислоты содержат большое количество гидроксильных, карбоксильных и азотсодержащих групп. В меньшей степени извлечение возможно за счет гидрофобных взаимодействий и образования ионных ассоциатов [14].

Изучение концентрирования в динамических условиях показало высокую эффективность в отношении всех исследуемых веществ. Необходимо отметить, что в интервале скоростей пропускания раствора $0.5\text{--}3.0 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ происходит лишь незначительное снижение сорбционных характеристик (см. таблицу), что позволяет ускорить проведение динамического концентрирования, увеличив скорость пропускания до $3.0 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ без существенного снижения эффективности. Объемы растворов до проскока составляют $840\text{--}990 \text{ см}^3$, что соответствует коэффициентам концентрирования 745–916. Упаривание концентрата в токе азота увеличивает коэффициенты концентрирования в 2.5–3 раза. Коэффициенты концентрирования с учетом упаривания составляют 2100, 2090 и

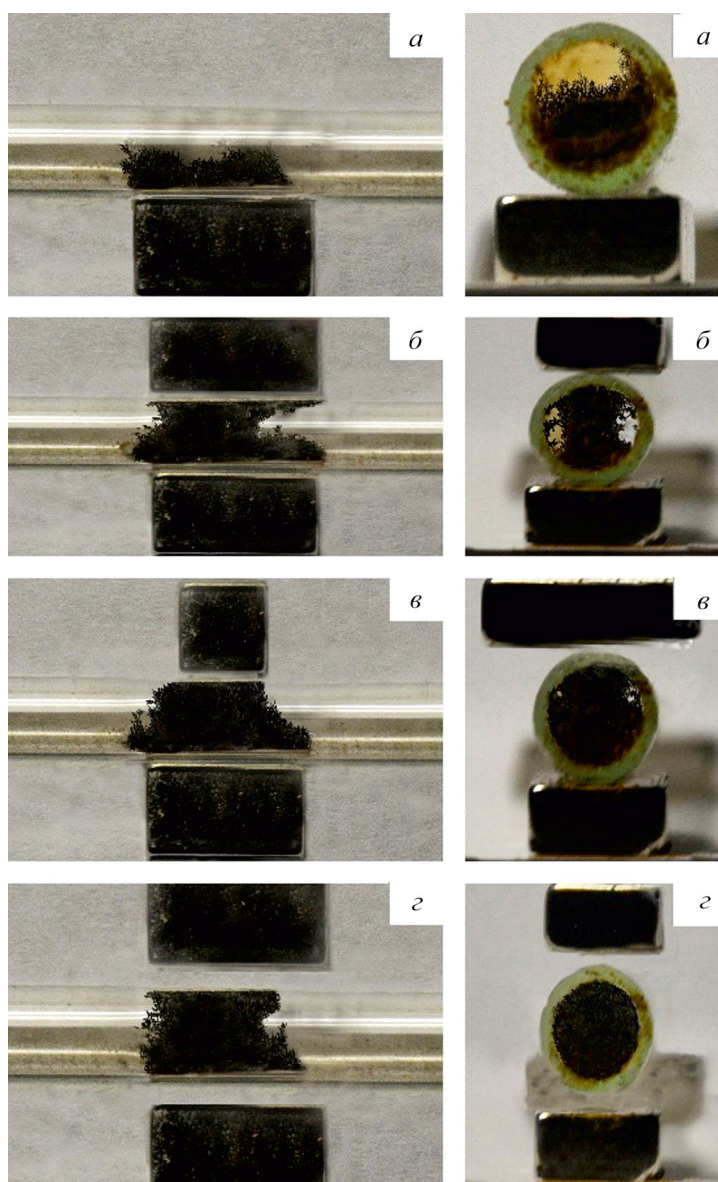


Рис. 4. Распределение сорбента по колонке (внутренний диаметр 1 мм) при его иммобилизации одним неодимовым магнитом (а), двумя магнитами (б), двумя магнитами в перпендикулярном положении относительно друг друга (в) и двумя магнитами, отведенными от колонки на 0.3 мм (г).

На фото слева представлено поперечное сечение колонки в аналогичных условиях (внутренний диаметр 2.5 мм).

2071 для бисфенола А, нонилфенола и октилфенола соответственно.

Повышение скоростей пропускания до $5.0 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ показывает снижение объема до пропуска на 40%, но в целом позволяет достигать относительно высоких показателей — коэффициенты концентрирования без учета упаривания концентрата составляют 362–478. Дальнейшее увеличение скорости пропускания до $7.0 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ вызывает образование каналов и ухудшение условий сорбции. Коэффициенты концентрирования существенно сни-

жаются, а при скорости $8.0 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ начинается унос сорбента.

Магнитные свойства сорбента позволяют управлять сорбентом и полностью автоматизировать процесс сорбции, начиная от подачи сорбента и заканчивая его регенерацией. Автоматизация также улучшает воспроизводимость результатов, не ухудшая количественные характеристики сорбции, и позволяет управлять процессом полностью дистанционно. Полученные коэффициенты концентрирования на 10–15% выше, чем ранее установленные при исполь-

Объемы до проскока и коэффициенты концентрирования при динамической сорбции фенолов в зависимости от скоростей пропускания растворов (объем сухого сорбента 1.0 см³)

Характеристика	Фенол	Скорость пропускания растворов, см ³ ·мин ⁻¹					
		0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0
Объем до проскока, см ³	Бисфенол А	990	960	900	820	570	230
Коэффициент концентрирования в динамических условиях*		916	884	817	728	478	147
Коэффициент концентрирования	Нонилфенол	2100	2082	2061	2005	1740	430
Объем до проскока, см ³		960	920	870	800	520	190
Коэффициент концентрирования в динамических условиях*	Октилфенол	889	829	774	714	430	100
Коэффициент концентрирования		2090	2070	2051	1994	1618	295
Объем до проскока, см ³		930	900	840	780	450	120
Коэффициент концентрирования в динамических условиях*		832	814	745	709	362	64
Коэффициент концентрирования		2071	2053	2016	1989	1435	137

* Коэффициенты концентрирования вычислены с учетом расхода метилового спирта (1 см³) на десорбцию без упаривания концентрата.

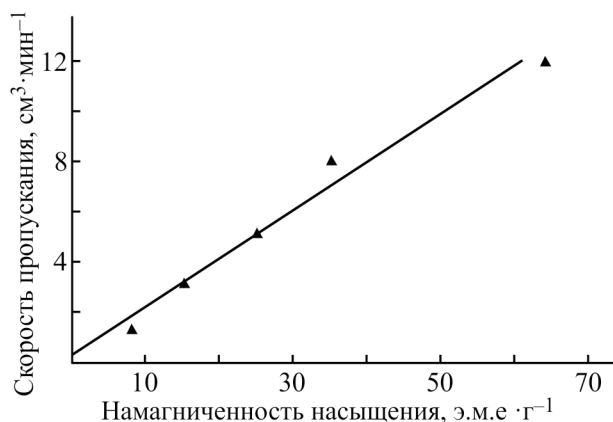


Рис. 5. Максимальные скорости потока, при которых не происходит уноса сорбентов с различной намагниченностью насыщения.

зовании аналогичной технологии без автоматизации процесса путем пропускания через колонку с установленными по обе стороны магнитами [11].

Выводы

Применение магнитных сорбентов и управление ими за счет использования магнитных свойств позволило полностью автоматизировать все стадии процесса концентрирования (сорбция, десорбция и регенерация сорбента) фенольных ксеноэстрогенов из водных

растворов при использовании проточной системы. Получены высокие коэффициенты концентрирования (2100, 2090 и 2071 для бисфенола А, нонилфенола и октилфенола соответственно). Разработанная система может стать прототипом для других систем извлечения и концентрирования с использованием магнитных сорбентов как в аналитической химии, так и для применения в препаративных целях в различных отраслях химической и химико-фармацевтической промышленности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. С. Губин — разработка концепции и идеи работы, проведение экспериментов по синтезу магнитных сорбентов, анализ проб; П. Т. Суханов, А. А. Кушнир — проведение экспериментов по изучению сорбции в динамических условиях и проведение упаривания концентратов; А. А. Евдокимов, Д. В. Болдырев — разработка схемы подключения устройств для управления стендовой установкой и системы для онлайн-магнитной твердофазной микроэкстракции.

Информация об авторах

Губин Александр Сергеевич, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0119-4375>

РИНЦ SPIN-код: 6968-2366

AuthorID: 305136

SCOPUS AuthorID: 8590575600

Суханов Павел Тихонович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2588-9286>

РИНЦ SPIN-код: 8978-9118

AuthorID: 56691

SCOPUS AuthorID: 10046067600

Кушнир Алексей Алексеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4844-0147>

РИНЦ SPIN-код: 7049-2733

AuthorID: 695254

SCOPUS AuthorID: 55983575000

Евдокимов Алексей Алексеевич, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1283-0768>

РИНЦ SPIN-код: 1351-2146

AuthorID: 227417

SCOPUS AuthorID: 57206467831

Болдырев Дмитрий Владимирович, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9225-2560>

РИНЦ SPIN-код: 6933-9049

AuthorID: 277552

SCOPUS AuthorID: 57206471605

Список литературы

- [1] Толмачева В. В., Апяри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // ЖАХ. 2016. Т. 71. № 4. С. 339–356. <https://www.elibrary.ru/VRZHZT> [Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. P. 321–338. <https://doi.org/10.1134/S1061934816040079>].
- [2] Faraji M., Shirani M., Rashidi-Nodeh H. The recent advances in magnetic sorbents and their applications // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2021. V. 141. ID 116302. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116302>
- [3] Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа // ЖАХ. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123–1142. <https://www.elibrary.ru/UIMHED> [Tizin G. I., Statkus M. A., Zolotov Y. A. Adsorption and extraction preconcentration of trace components in flow analytical systems // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. P. 1289–1306. <https://doi.org/10.1134/S1061934815110167>].
- [4] Giakisikli G., Anthemidis A. N. Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination // Talanta. 2013. V. 110. P. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.035>
- [5] Bernad S. I., Bernad E. Magnetic forces by permanent magnets to manipulate magnetoresponsive particles in drug-targeting applications // Micromachines. 2022. V. 13. ID 1818. <https://doi.org/10.3390/mi13111818>
- [6] Chen B., Heng S., Peng H., Hu B., Yu X., Zhang Z., Pang D., Yue X., Zhu Y. Magnetic solid phase microextraction on a microchip combined with electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Cd, Hg and Pb in cells // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 1931–1938. <https://doi.org/10.1039/c0ja00003e>
- [7] Huang Y. F., Li Y., Jiang Y., Yan X. P. Magnetic immobilization of amine-functionalized magnetite microspheres in a knotted reactor for on-line solid-phase extraction coupled with ICP-MS for speciation analysis of trace chromium // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 1467–1474. <https://doi.org/10.1039/C004272B>
- [8] Lv X., Xiao S., Zhang G., Jiang P., Tang F. Occurrence and removal of phenolic endocrine disrupting chemicals in the water treatment processes // Sci. Rep. 2016. V. 6. ID 22860. <https://doi.org/10.1038/srep22860>
- [9] Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А. Извлечение фенолов из водных сред с применением магнитных сорбентов, модифицированных гуминовыми кислотами // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2: Химия. 2019. Т. 60. № 5. С. 338–346. <https://www.elibrary.ru/YWKHJJ> [Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Extraction of phenols from aqueous solutions by magnetic sorbents modified with humic acids // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 257–264. <https://doi.org/10.3103/S0027131419050055>].
- [10] Kosaka J., Honda C., Izei A. Fractionation of humic acid by organic solvents // Soil Science and Plant Nutrition. 1961. V. 7. N 2. P. 4–53. <https://doi.org/10.1080/00380768.1961.10430956>
- [11] Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Magnetic sorbent modified by humate for the extraction of alkylphenols, bisphenol // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 285–286. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.044> <https://www.elibrary.ru/VVYDSV>
- [12] Кушнир А. А., Суханов П. Т., Чурилина Е. В., Шаталов Г. В. Динамическая сорбция нитрофенолов из водных растворов полимерами на ос-

- нове N-винилпирролидона // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 5. С. 589–594. <https://www.elibrary.ru/SMFLMM> [Kushnir A. A., Sukhanov P. T., Churilina E. V., Shatalov G. V. Dynamic sorption of nitrophenols from aqueous solutions by polymers based on N-vinylpyrrolidone // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 5. P. 579–584. <https://doi.org/10.1134/S1070427214050073>].
- [13] Giakisikli G., Anthemidis A. N. Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination // Talanta. 2013. V. 110. P. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.035>
- [14] Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A., Shikhaliev K. S., Potapov M. A., Kovaleva E. N. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2022. V. 17. ID 100652. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100652> <https://www.elibrary.ru/SOPDDB>
-

ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА, 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ Pd КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА МЕЗОПОРИСТЫЙ ЦИРКОНОСИЛИКАТ

© Е. А. Ролдугина, М. П. Бороноев, И. И. Шакиров, Ю. С. Кардашева

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 апреля 2024 г.

После доработки 3 мая 2024 г.

Принята к публикации 6 мая 2024 г.

Синтезирован катализатор на основе наночастиц Pd, нанесенных на мезопористый цирконосиликат. Катализатор испытан в гидрировании фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты при температурах 150–250°C и давлении водорода 5 МПа. Установлено, что температура процесса оказывает существенное влияние на распределение продуктов гидрирования фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола. Гидрирование левулиновой кислоты проходит селективно с образованием γ -валеролактона, конверсия значительно возрастает с ростом температуры.

Ключевые слова: мезопористый цирконосиликат; палладий; фурфурол; 5-гидроксиметилфурфурол; левулиновая кислота; гидрирование

DOI; 10.31857/S0044461824010080; EDN: TLECKT

Гидропереработка сырья растительного происхождения на основе полисахаридов является одной из перспективных технологий получения компонентов топлив и ценных химических продуктов. В процессах гидролиза и дегидрирования целлюлозы и гемицеллюлоз образуются 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота и фурфурол [1]. Эти соединения могут быть трансформированы в ряд продуктов, применяющихся в разных технологических процессах, однако вследствие высокой реакционной способности их переработка характеризуется низкими выходами и невысокой селективностью [2]. Катализатор гидропереработки биосырья должен обладать оптимальной кислотностью и гидрирующей активностью. Он должен содержать кислотные центры, участвующие в механизмах превращения продуктов переработки

полисахаридов биомассы в интервале температур 100–300°C. В то же время наличие сильных кислотных центров в катализаторе способствует коксообразованию, протеканию побочных реакций и снижению выхода целевых продуктов.

Мезопористые материалы на основе цирконосиликатов могут использоваться в качестве носителей катализаторов для переработки сырья растительного происхождения [3–5]. Структурные характеристики и спектр кислотности таких материалов можно регулировать как на стадии синтеза, так и путем модификации уже готовых мезопористых образцов [6]. Кроме того, они характеризуются большей устойчивостью в водных средах по сравнению с γ -Al₂O₃, что привлекательно для переработки растительного сырья, содержащего в составе существенное количество

воды, и оксофильной поверхностью, способствующей эффективной деоксигенации кислородсодержащих групп биосырья.

Установлено, что комбинация наночастиц Pd с кислотными центрами приводит к созданию гибридных аддуктов $[Pd\text{-}H]^+$, которые могут способствовать как Pd-, так и кислотно-катализируемым реакциям [7]. Поэтому Pd катализаторы, нанесенные на мезопористый цирконосиликат, могут проявлять высокую активность в гидрировании продуктов переработки растительного сырья.

Цель работы — оценка активности Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат, в процессах гидрирования фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в водной среде.

Экспериментальная часть

В работе использованы: HCl (х.ч., ООО «Иреа 2000»); цетилтриметиламмоний бромид (98%, кат. номер H5882, Sigma-Aldrich), $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (98+%, кат. номер 041041.36, Alfa Aesar), тетраэтиламмоний гидроксид (35 мас%-ный раствор в воде, кат. номер 177806, Sigma-Aldrich), пирогенный SiO_2 ($\geq 98\%$, кат. номер S5130, Sigma-Aldrich), фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich), 5-гидроксиметилфурфурол ($\geq 99\%$, кат. номер W501808, Sigma-Aldrich), левулиновая кислота (98%, кат. номер L2009, Sigma-Aldrich); $PdCl_2$ (≥ 59 мас% Pd, ОАО «Аурат»), этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции, кипящей при 50–52°C. Левулиновую кислоту и 5-гидроксиметилфурфурол использовали в каталитических экспериментах без предварительной очистки.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа JEM-2100 (Jeol) (увеличение от 50 до 1 500 000, разрешение изображения 0.19 нм при 200 кВ) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F (Jeol). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью программы Image Pro Plus. Изотермы адсорбции–десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы дегазировали в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение 12 ч. Расчет площади поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне

относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам определяли исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Определение упорядоченности пор в материалах проводили методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах. Рентгенограммы измеряли на дифрактометре SAXSess фирмы Anton Paar, Австрия, излучение CuK_{α} , $\lambda = 1.5418$ Å. Общее количество кислотных центров носителя и катализатора определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) на прецизионном хемосорбционном анализаторе с детектором по теплопроводности Autosorb IQ (Quantachrome). Перед анализом образцы нагревали в токе гелия (марка А, ООО «ПГС-СЕРВИС ЛОГИСТИКА») до 450°C, выдерживали при этой температуре 60 мин. ТПД NH_3 (марка Ак, АО «Тольяттиазот») проводили в температурной области 50–700°C со скоростью нагрева измерительной ячейки 20 град·мин^{–1}. Обработку спектров производили с использованием программного пакета TPRWin software for ASiQ. Отношение кремния к цирконии определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра ARL QUANT'XEDXRF Analyzer (Thermo Fisher Scientific).

Идентификацию продуктов проводили на газохроматомакс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL (Finnigan), оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель — гелий (1.5 см³·мин^{–1}). Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования был использован газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «Мета-Хром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры: 25 м × 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки 220°C, температура детектора 300°C, температура инжектора 300°C, газ-носитель — гелий. Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению площадей хроматографических пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата.

Мезопористый цирконосиликат (m-Zr-Si) получали в две стадии. В качестве структурообразующего агента был использован цетилтриметиламмоний бромид, в качестве источника циркония и кремния — $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и высокодисперсный SiO_2 . На первой стадии раствор, содержащий 13.65 г $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 7.5 г цетилтриметиламмоний бромида и 300 мл дис-

тиллированной воды (аппарат для дистилляции воды Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG), термостатировали при 95°C в течение 8 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе. На второй стадии к 10.2 г полученного полупродукта добавляли 50 мл воды и добавляли раствор 2.9 г SiO_2 в смеси 26.8 мл воды и 18.9 мл тетраэтиламмоний гидроксида. Тетраэтиламмоний гидроксид использовали для растворения кремнийсодержащего компонента. Полученную смесь термостатировали при 90°C в течение 24 ч. Далее осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе при 80, 100, 200, 350°C и прокаливали при 550°C в течение 6 ч. Мольное отношение Si/Zr, определенное методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, составляло 0.8.

Методика синтеза катализатора включала пропитку материала носителя солью металла в избытке этанола. Для этого к рассчитанному количеству PdCl_2 добавляли 45 мкл HCl , 20 мл этанола и 4.4 мл воды, смесь перемешивали при 30°C в течение 1 ч, затем при комнатной температуре 12 ч. Затем к раствору, содержащему PdCl_2 , прибавляли 0.4 г мезопористого носителя m-Zr-Si, смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин, выдерживали при перемешивании в течение 12 ч, после чего растворитель удаляли при постепенном упаривании при 80–100°C. После удаления растворителя образец сушили при 120°C в течение 2 ч и прокаливали при 400°C в течение 2 ч в токе воздуха. Катализатор восстанавливали в токе водорода в проточном реакторе при 250°C в течение 1 ч и при 450°C в течение 4 ч при скорости подачи водорода 25 мл·мин⁻¹. Реактор с катализатором предварительно насыщали водородом

в течение 1 ч при комнатной температуре. Количество PdCl_2 рассчитывали исходя из того, чтобы теоретическое содержание Pd в катализаторе составляло 2 мас%.

Каталитические эксперименты проводили в стальном термостатируемом автоклаве объемом 45 мл. В стеклянный вкладыш помещали 0.49 ммоль субстрата, 10 мг катализатора, 2 мл воды и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, продували и заполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до давления 5.0 МПа и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоростью 800 об·мин⁻¹ в течение 3 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Обсуждение результатов

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, удельная площадь поверхности, объем и размер пор мезопористого носителя m-Zr-Si составляли 681 м²·г⁻¹, 0.51 см³·г⁻¹ и 2.6 нм соответственно. Для материала характерна изотерма адсорбции–десорбции, занимающая промежуточное положение между IV типом с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса и I типом, характерным для микропористых материалов. На кривой распределения пор по размерам присутствует максимум, положение которого находится при 2.6 нм (рис. 1). После нанесения наночастиц Pd на m-Zr-Si вид изотермы не изменялся, удельная площадь по-

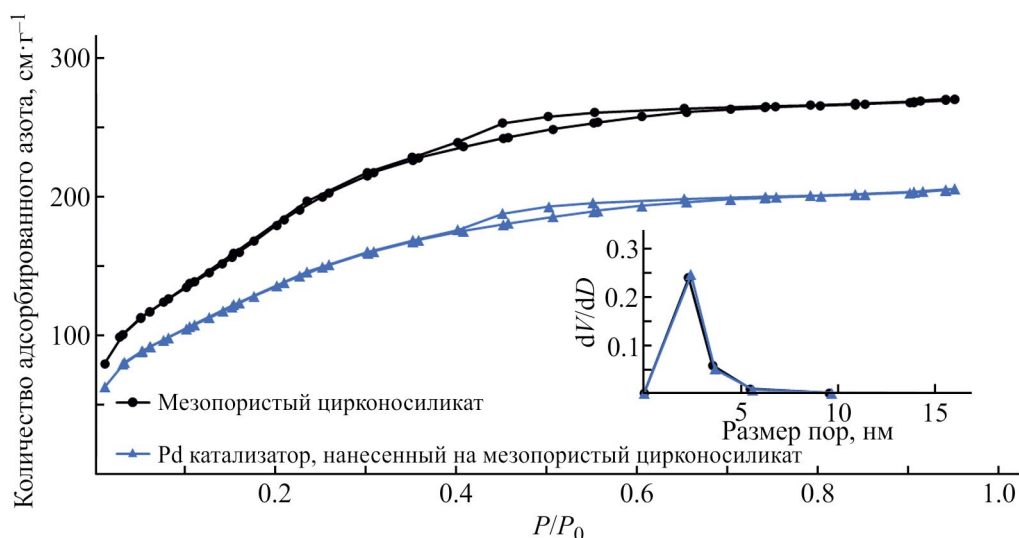


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам мезопористого цирконосиликата и Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат.

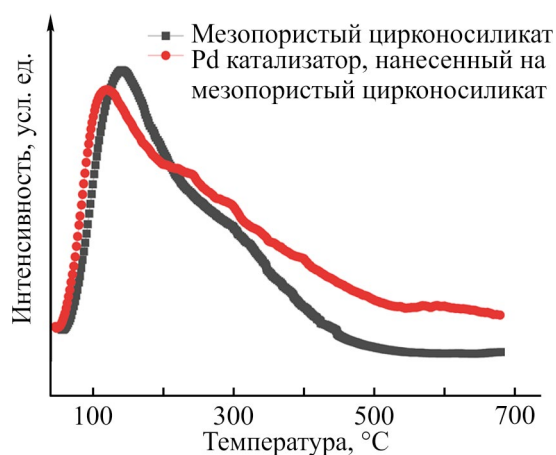


Рис. 2. Спектры термопрограммируемой десорбции аммиака мезопористого цирконосиликата и Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат.

верхности и объем пор снижались до $507 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0.39 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Согласно данным термопрограммируемой десорбции аммиака, общее число кислотных центров

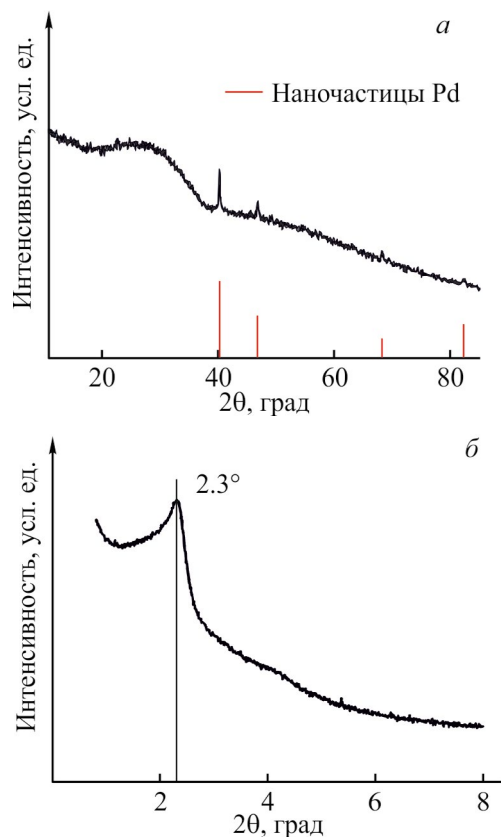


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и рентгенограмма малоуглового рассеяния (б) Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат.

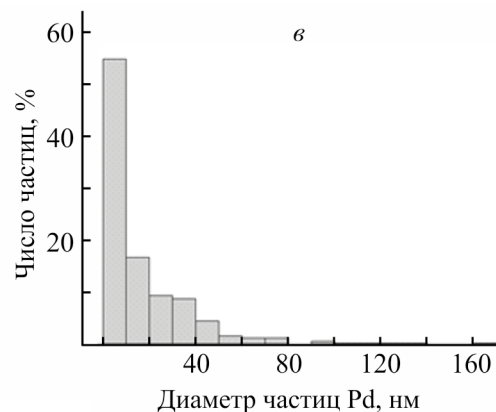
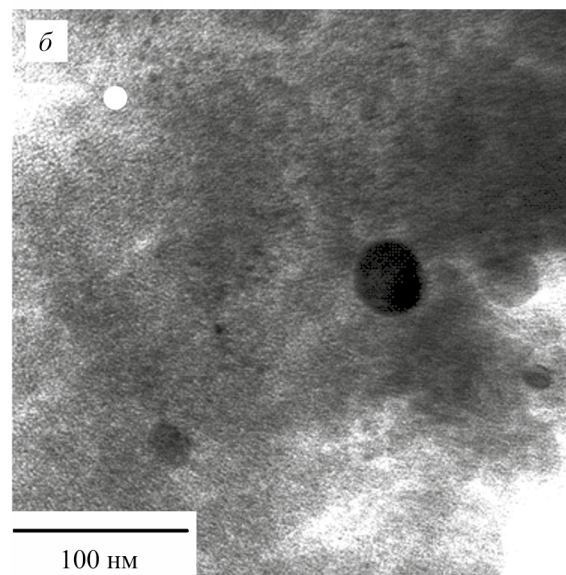
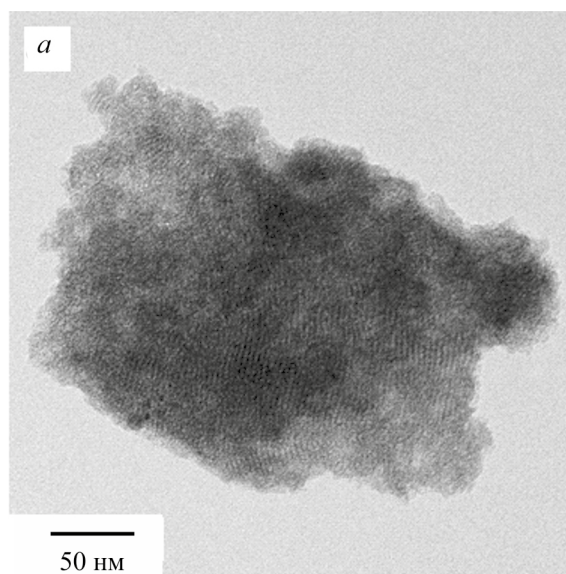


Рис. 4. Микрофотографии (а, б) Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат, и диаграмма распределения наночастиц Pd по размерам (в).

m-Zr-Si и Pd/m-Zr-Si составляло 230 и 258 мкмоль·г⁻¹ NH₃, материалы характеризуются наличием слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы (рис. 2).

На рентгенограмме катализатора (рис. 3, а) наблюдались дифракционные пики при углах Брэгга около 40°, 46° и 68°, соответствующие плоскостям (111), (200) и (220) кубической решетки наночастиц Pd соответственно [8]. Размер частиц Pd, определенный по уравнению Дебая–Шеррера, соответствующий плоскостям (111) и (200), составлял 47.4 и 39.2 нм. На рентгенограмме малоуглового рассеяния (рис. 3, б) обнаружен пик при 2.28°, соответствующий межплоскостному расстоянию 37 Å, что свидетельствует о формировании упорядоченной мезоструктуры цирконосиликата [9]. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, на поверхности Pd/m-Zr-Si располагались преимущественно частицы Pd размером 1–2 нм и крупные частицы размером 10–160 нм (рис. 4).

Каталитическая активность Pd/m-Zr-Si оценена в гидрировании фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в водной среде в зависимости от температуры реакции (см. таблицу).

В исследуемых условиях гидрирование фурфурола проходило с образованием цикlopentanона и тетрагидрофурфурилового спирта в качестве основных продуктов. Высокое содержание тетрагидрофурфурилового спирта в продуктах реакции при 150°C, по-видимому, связано с относительно высокой загрузкой катализатора и соответственно высоким содержанием металлических центров, что способствовало гидрированию фуранового кольца. При повышении температуры от 150 до 250°C наблюдалось незначительное снижение конверсии фурфурола до 95%, постепенное увеличение количества образующегося цикlopentanона и снижение количества тетрагидрофурфурилового спирта. Ввиду того что цикlopentanон не может образовываться из тетрагидрофурфурилового спирта [10], можно предположить, что с ростом температуры

Конверсия и селективности образования продуктов при гидрировании фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в зависимости от температуры в присутствии Pd катализатора, нанесенного на цирконосиликат

Распределение продуктов и конверсия субстрата	Селективность, %, при T, °C		
	150	200	250
Продукты гидрирования фурфурола:			
циклопентанон	26	49.5	79
циклопентанол	0	2	0
тетрагидрофурфуриловый спирт	65	41.5	11
побочные продукты*	9	7	10
Конверсия фурфурола, %	100	100	95
Продукты гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола:			
3-метилциклопентанон	11	24.5	34
3-метил-2-циклопентенон	6	7	10
2,5-гександион	12	6.5	7
1-гидрокси-2,5-гександион	19.5	16	2.5
3-(гидроксиметил)циклопентанон	35	28	23.5
2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран	10	4.5	4.5
побочные продукты**	6.5	13.5	23
Конверсия 5-гидроксиметилфурфурола, %	78	95	97
Продукты гидрирования левулиновой кислоты:			
γ-валеролактон	100	100	100
Конверсия левулиновой кислоты, %	3	20	88

Примечание. Условия реакции: 10 мг катализатора Pd/m-Zr-Si, 0.49 ммоль субстрата, 2 мл воды, 5 МПа H₂, 3 ч.

* 2-Метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, фурфуроловый спирт, 3-ацетил-1-пропанол, 4-гидрокси-2-циклопентенон и продукты полимеризации.

** Цикlopentanон, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, 1-гидрокси-3-гексен-2,5-дион, 3-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-он и продукты полимеризации.

значительно повышается скорость реакции раскрытия цикла и перегруппировки образующегося в качестве интермедиата фурфуроливого спирта.

Гидрирование 5-гидроксиметилфурфуrolа приводило к образованию широкого спектра ценных продуктов. Индивидуальные селективности указаны для представляющих наибольший интерес с точки зрения промышленной ценности продуктов (см. таблицу). В отличие от гидрирования фурфуrolа до циклопентанона, проходящего через 4π-электроциклизацию продуктов раскрытия фуранового кольца по механизму Пианкателли [11], заместитель в 5 положении фуранового кольца 5-гидроксиметилфурфуrolа блокирует перегруппировку Пианкателли [12]. Присутствие дикетонов в продуктах реакции может свидетельствовать о том, что образование 3-(гидроксиметил)циклопентанона проходит через промежуточный продукт — 1-гидрокси-2,5-гександион путем альдольной конденсации [13, 14]. Образование 3-метилциклопентанона и 3-метил-2-циклопентенона может происходить путем гидрогенолиза 3-(гидроксиметил)циклопентанона [15] или путем внутримолекулярной альдольной конденсации 2,5-гександиона в присутствии кислотного катализатора [16]. С ростом температуры от 150 до 250°C конверсия субстрата возрастала с 78 до 97%, увеличивалась суммарная селективность образования циклопентанонов, снижалось содержание дикетонов и 2,5-бис(гидроксиметил)-тетрагидрофурана.

Переработка левулиновой кислоты в γ-валеролактон в присутствии гетерогенных Pd катализаторов характеризуется более жесткими условиями (265°C, 50 ч), низкими выходами и использованием органических растворителей вместо воды [17–19]. В исследуемых условиях единственным продуктом гидрирования левулиновой кислоты в присутствии Pd/m-Zr-Si являлся γ-валеролактон — продукт, применяющийся в качестве добавки к топливам, пищевого ингредиента, растворителя и промежуточного продукта для производства других важных для технологической цепочки соединений [20]. Повышение температуры со 150 до 250°C приводило к значительному росту конверсии левулиновой кислоты с 3 до 88%.

Выводы

Катализатор на основе наночастиц Pd, нанесенных на мезопористый цирконосиликат, может применяться для воднофазного гидрирования фурфуrolа, 5-гидроксиметилфурфуrolа и левулиновой кислоты. Для увеличения селективности образования циклопента-

нонов и выхода γ-валеролактона процесс предпочтительно проводить при температуре 250°C и давлении водорода 5 МПа.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. А. Ролдугина разработала методику синтеза мезопористого катализатора; М. П. Бороноев провел каталитические эксперименты; И. И. Шакиров изучил полученные материалы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и РФА; Ю. С. Кардашева провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций методом газовой хроматографии.

Информация об авторах

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>
Бороноев Максим Павлович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>
Шакиров Искандер Ильгизович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>
Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Список литературы

- [1] Šivec R., Grilc M., Huš M., Likozar B. Multiscale modeling of (hemi) cellulose hydrolysis and cascade hydrotreatment of 5-hydroxymethylfurfural, furfural, and levulinic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 35. P. 16018–16032. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00898>
- [2] Bozell J. J., Petersen G. R. Technology development for the production of diobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's «Top 10» revisited // *Green Chem.* 2010. V. 12. N 4. P. 539–554. <https://doi.org/10.1039/B922014C>
- [3] Ivanchikova I. D., Zalomaeva O. V., Maksimchuk N. V., Stonkus O. A., Glazneva T. S., Chesalov Y. A.,

- Shmakov A. N., Guidotti M., Kholdeeva O. A.* Alkene epoxidation and thioether oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by mesoporous zirconium-silicates // *Catalysts*. 2022. V. 12. N 7. ID 742. <https://doi.org/10.3390/catal12070742>
- [4] *Vasudevan S. V., Cai J., Bu Q., Mao H.* Ordered mesoporous zirconium silicates as a catalyst for biofuel precursors synthesis // *Mol. Catal.* 2021. V. 516. ID 112003. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112003>
- [5] *Kuwahara Y., Magatani Y., Yamashita H.* Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into γ -valerolactone at ambient conditions // *Catal. Today*. 2015. V. 258. P. 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.015>
- [6] *Zhu H., Maheswari R., Ramanathan A., Subramaniam B.* Evaporation-induced self-assembly of mesoporous zirconium silicates with tunable acidity and facile catalytic dehydration activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 223. P. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.026>
- [7] *Karpinski Z., Gandhi S. N., Sachtler W. M. H.* Neopentane conversion catalyzed by Pd in L-zeolite: Effects of protons, ions, and zeolite structure // *J. Catal.* 1993. V. 141. N 2. P. 337–346. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1144>
- [8] *Teranishi T., Miyake M.* Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. N 2. P. 594–600. <https://doi.org/10.1021/cm9705808>
- [9] *Choy J. H., Yoon J. B., Jung H., Park J. H.* Zr K-Edge XAS and ^{29}Si MAS NMR studies on hexagonal mesoporous zirconium silicate // *J. Porous Mater.* 2004. V. 11. P. 123–129. <https://doi.org/10.1023/B:JOPO.0000038007.82949.e1>
- [10] *Gao X., Ding Y., Peng L., Yang D., Wan X., Zhou C., Liu W., Dai Y., Yang Y.* On the effect of zeolite acid property and reaction pathway in Pd-catalyzed hydrogenation of furfural to cyclopentanone // *Fuel*. 2022. V. 314. ID 123074. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123074>
- [11] *Piutti C., Quartieri F.* The Piancatelli rearrangement: New applications for an intriguing reaction // *Molecules*. 2013. V. 18. N 10. P. 12290–12312. <https://doi.org/10.3390/molecules181012290>
- [12] *Nieto Faza O., Silva López C., Álvarez R., de Lera Á. R.* Theoretical study of the electrocyclic ring closure of hydroxypentadienyl cations // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. N 17. P. 4324–4333. <https://doi.org/10.1002/chem.200400037>
- [13] *Ohyama J., Kanao R., Ohira Y., Satsuma A.* The effect of heterogeneous acid–base catalysis on conversion of 5-hydroxymethylfurfural into a cyclopentanone derivative // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 3. P. 676–680. <https://doi.org/10.1039/C5GC01723H>
- [14] *Tong Z., Gao R., Li X., Guo L., Wang J., Zeng Z., Deng Q., Deng S.* Highly controllable hydrogenative ring rearrangement and complete hydrogenation of biobased furfurals over Pd/La₂B₂O₇ (B = Ti, Zr, Ce) // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. N 21. P. 4549–4556. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101063>
- [15] *Dutta S., Bhat N. S.* Catalytic transformation of biomass-derived furfurals to cyclopentanones and their derivatives: A review // *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 51. P. 35145–35172. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05861>
- [16] *Nishimura S., Ohmatsu S., Ebitani K.* Selective synthesis of 3-methyl-2-cyclopentenone via intramolecular aldol condensation of 2, 5-hexanedione with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ nanocomposite catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 196. ID 106185. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106185>
- [17] *Upare P. P., Lee J.-M., Hwang D. W., Halligudi S. B., Hwang Y. K., Chang J.-S.* Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2011. V. 17. N 2. P. 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.02.025>
- [18] *Yan Z.-P., Lin L., Liu S.* Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. N 8. P. 3853–3858. <https://doi.org/10.1021/ef900259h>
- [19] *Wright W. R., Palkovits R.* Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. N 9. P. 1657–1667. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>
- [20] *Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A.* Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2013. V. 15. N 3. P. 584–595. <https://doi.org/10.1039/C3GC37065H>

СОВМЕСТНАЯ АДсорбция КРАСИТЕЛЕЙ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И МЕТАНИЛОВОГО ЖЕЛТОГО НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

© А. В. Седанова, Н. В. Корниенко, М. С. Делягина*, Л. Г. Пьянова,
В. А. Дроздов, А. В. Лавренев

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
* E-mail: medugli@ihcp.ru; medugli@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 октября 2023 г.
После доработки 9 февраля 2024 г.
Принята к публикации 16 февраля 2024 г.

Исследована совместная адсорбция красителей метиленового синего и метанилового желтого на углеродном сорбенте типа Сибунит и этом же сорбенте, модифицированном салициловой кислотой. Присутствие модификатора в составе модифицированного образца влияет на его физико-химические свойства: текстурные характеристики, количественный состав поверхностных функциональных групп, рН точки нулевого заряда, адсорбционную емкость. Установлено, что из смеси красителей метиленовый синий адсорбируется сорбентами лучше, чем из индивидуального раствора. В присутствии метиленового синего на модифицированном образце величина адсорбции метанилового желтого также возрастает. Показано, что экспериментальные изотермы адсорбции метанилового желтого на образцах углеродных сорбентов в области исследуемых концентраций описываются уравнением Фрейндлиха.

Ключевые слова: углеродный сорбент; совместная адсорбция; салициловая кислота; метиленовый синий; метаниловый желтый

DOI: 10.31857/S0044461824010092; EDN: XZGPXT

Для прогнозирования эффективности сорбентов различной природы, как правило, изучают их адсорбционную способность (емкость) по отношению к модельным веществам или модельным системам, состоящим из нескольких компонентов [1]. Данный подход используют в том случае, когда есть ограничения или сложности при проведении исследования для индивидуальных веществ (токсичность, канцерогенность, высокая стоимость и др.), а также при моделировании и изучении процессов в сложных по составу биологических средах [2]. В качестве модельных подбираются органические вещества по молекулярной массе, размеру молекул, полярности, заряду,

кислотно-основным характеристикам, изоэлектрической точке и другим свойствам, сопоставимым с исследуемыми реальными системами [3, 4].

Исследование адсорбции из многокомпонентных растворов характеризуется сложным сочетанием эффектов взаимодействия между адсорбтивами и адсорбатом. Считается, что при низких концентрациях веществ в растворе конкурентные взаимодействия компонентов не будут играть существенной роли в процессе адсорбции в отличие от высококонцентрированных [5, 6]. При изучении совместной адсорбции красителей на углеродных материалах в литературе встречаются различные их сочетания: бинарные сме-

си кислотного-синего и закатно-желтого [7]; метиленового синего и метилового оранжевого [8]; бинарные и тройные смеси метиленового синего, метанилового желтого и родамина 6Ж [9]. При этом до сих пор взаимодействия в системе адсорбент/многокомпонентный водный раствор недостаточно изучены.

В качестве адсорбтивов выбраны красители метиленовый синий и метаниловый желтый. Они являются устойчивыми интенсивными красителями катионного и анионного типа соответственно, которые трудно окисляются в биологических средах. Кроме того, они широко используются для определения сорбционной активности пористых материалов (активных углей, силико- и алюмогелей и др.). Физико-химические характеристики и поведение в индивидуальных водных растворах выбранных красителей хорошо изучены [10–12]. Известно, что при спектрофотометрическом определении данных красителей длины волн, соответствующие максимуму поглощения вещества, имеют значения 440 и 660 нм, и при совместном присутствии в водных растворах не происходит слияния областей спектра [11–13].

В растворах метиленовый синий и метаниловый желтый образуют агрегаты, состоящие из димеров. При адсорбции и фильтровании их молекулы ориентируются параллельно поверхности пористого материала и образуют монослои. Площадь, занимаемая одной молекулой метиленового синего, составляет 0.69 nm^2 , метанилового желтого — 0.64 nm^2 [13, 14].

Цель работы — установление физико-химических закономерностей совместной адсорбции красителей метиленового синего и метанилового желтого на исследуемых углеродных сорбентах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны синтетический пористый углеродный сорбент типа Сибунит и этот же углеродный сорбент, модифицированный салициловой кислотой, полученные в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ ИК СО РАН). Сырьем для получения сорбента являются тяжелые фракции ароматических углеводородов нефтяного и каменноугольного происхождения, природный газ. Технология получения исходного сорбента основана на использовании двух структурных модификаций графитоподобных материалов: нанодисперсного углерода и низкотемпературного пироуглерода — с последующей активацией углерод-углеродного композита водяным паром. Исходная углеродная матрица получена в отделе технологий углеродных материалов ЦНХТ ИК СО РАН.

Исходный углеродный сорбент характеризуется мезопористой структурой и удельной площадью поверхности $300\text{--}400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ с преимущественным размером гранул $0.5\text{--}0.8 \text{ mm}$, содержанием углерода не менее 98 мас%. Гранулы сорбента сферической формы и обладают гладким рельефом поверхности.

Модифицированный образец представляет собой исходный углеродный сорбент после адсорбции салициловой кислоты в статических условиях [водный раствор салициловой кислоты $1500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (ч.д.а., ООО «Омскреактив»), объемное соотношение сорбент/раствор кислоты 1/50, температура 25°C , pH 2, продолжительность адсорбции 4 ч] и сушки в сушильном шкафу при 150°C в течение 1 ч.

В качестве адсорбтивов применяли красители метиленовый синий (ч.д.а., ООО «Омскреактив») и метаниловый желтый (98%, Merk Schuchardt OHG).

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics). Титриметрическим методом Н. Р. Boehm [15] оценивали количественное содержание функциональных групп на поверхности исследуемых образцов. Адсорбцию красителей исследовали спектрофотометрическим методом (спектрофотометр UNICO 1201, UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS). pH точки нулевого заряда определяли методом «дрейфа» на pH-метре Sartorius PP-20 (Sartorius AG) [16].

Исследование совместной адсорбции метиленового синего и метанилового желтого изучали в интервале концентраций $0.10\text{--}2.00 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ на углеродных сорбентах из водного раствора при статических условиях: объемное соотношение сорбент/раствор красителей 1/10, соотношение концентраций красителей — 1/1, температура 25°C , время равновесия 24 ч. По уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра рассчитывали адсорбционные характеристики исследуемых углеродных сорбентов в отношении красителей из индивидуальных растворов и при их совместном присутствии.

Для построения градуировочных графиков готовили серию исходных растворов красителей метиленового синего ($0.0007\text{--}0.0100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) и метанилового желтого ($0.0063\text{--}0.0500 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$). Концентрацию веществ в индивидуальных растворах определяли спектрофотометрическим методом, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения при длине волны 660 нм для метиленового синего и при 440 нм для метанилового желтого. При определении концентрации красителей в смеси измерения проводили аналогичным образом, последовательно определяя для раствора сначала оптическую плотность

при 440 нм, а затем — при 660 нм. Концентрацию веществ в растворах оценивали до и после проведения адсорбции, используя градуировочные графики. По полученным результатам рассчитывали величину адсорбции a ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) и степень извлечения R (%). За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, полученных одним исполнителем, абсолютное расхождение между которыми не превышает $1.0 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ (относительная погрешность измерений 3–5%).

Обсуждение результатов

Исследуемые образцы углеродного сорбента характеризуются мезопористой структурой (средний диаметр пор составил 4–5 нм). Удельная площадь поверхности модифицированного образца в 1.9 раза ниже, чем у исходного сорбента, что обусловлено адсорбцией молекул салициловой кислоты на углеродной поверхности.

Присутствие модификатора в составе модифицированного образца влияет на его кислотно-основные свойства: точка нулевого заряда поверхности ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) данного материала смещается в кислую область pH 2.3, а общее количество кислородсодержащих групп на поверхности в 1.4 раза выше по сравнению с исходным образцом. При этом в составе модифицированного образца преобладают кислые группы — карбоксильные и фенольные (табл. 1).

Величина адсорбции красителей на твердых адсорбентах зависит от ее удельной площади поверхности и химического состава — природы и содержания функциональных групп [13, 17]. Метиленовый синий из индивидуальных растворов лучше адсорбируется на модифицированном образце, чем на исходном (рис. 1, табл. 2). По-видимому, в данном случае на поверхности сорбента, модифицированного салициловой кислотой, протекает физическая адсорбция

метиленового синего в виде катиона по донорно-акцепторному механизму [13, 16, 18]. Это обусловлено отрицательным зарядом поверхности модифицированного сорбента [$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ сорбента (2.3) ниже pH раствора красителя (3.4)].

Из смеси красителей метиленовый синий лучше адсорбируется, чем из индивидуального раствора. Закономерность наблюдается как для исходного сорбента, так и для модифицированного образца: значения адсорбции красителя закономерно возрастают (рис. 1). Это согласуется с литературными данными: на углеродных материалах скорость и теплота адсорбции метанилового желтого выше, чем метиленового синего [17]. Адсорбционное взаимодействие молекул метанилового желтого с поверхностью сорбентов энергетически выгодно и протекает с более высокой скоростью по сравнению с адсорбцией метиленового синего, обусловленной взаимодействием сульфогрупп молекул метанилового желтого с поверхностными активными центрами основных групп [17]. В результате метиленовый синий адсорбируется на углеродной поверхности как за счет физической молекулярной адсорбции, так и благодаря нековалентным межмолекулярным взаимодействиям на адсорбционных центрах, образованных молекулами метанилового желтого и основными группами самих сорбентов.

Метаниловый желтый из индивидуальных растворов на углеродном сорбенте УС адсорбируется в большей степени, чем на модифицированном образце УС-СК, так как количество основных групп на поверхности исходного сорбента в 2.6 раза выше по сравнению с модифицированным сорбентом (рис. 1). Присутствие в водном растворе метиленового синего не оказывает влияния на величину адсорбции красителя на исходном образце, так как $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ сорбента совпадает с pH смеси красителей (7.0 и 6.6 соответственно) и дополнительных межмолекулярных взаи-

Таблица 1
Физико-химические характеристики углеродных сорбентов

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Точка нулевого заряда поверхности, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$	Количество кислородсодержащих групп, $\text{мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$		
					карбоксильных	фенольных	основных
Исходный сорбент	311 ± 5	0.294 ± 0.012	0.253 ± 0.008	7.0 ± 0.2	0.032 ± 0.004	0.033 ± 0.003	0.042 ± 0.004
Модифицированный образец*	160 ± 2	0.234 ± 0.008	0.234 ± 0.008	2.3 ± 0.2	0.082 ± 0.006	0.048 ± 0.004	0.016 ± 0.002

* Модифицированный образец — образец углеродного сорбента, модифицированный водным раствором салициловой кислоты концентрацией $1500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таблица 2
Величина адсорбции красителей на исследуемых образцах углеродного сорбента

Образец	Величина адсорбции красителей, мг·г ⁻¹				Литературный источник
	метиленовый синий		метаниловый желтый		
	из индивидуального раствора	совместная адсорбция	из индивидуального раствора	совместная адсорбция	
Исходный сорбент типа Сибунит	18.1	32.4	33.7	33.8	Данная работа
Сорбент типа Сибунит, модифицированный салициловой кислотой	23.5	29.5	24.7	30.2	Данная работа
Сорбент марки ПЭЛ на основе нефтяного кокса	15.3*	Не изучалось	7.8*	Не изучалось	[17]
Ультрадисперсный алмаз, ООО «Алит»	1.7**	Не изучалось	Не изучалось	Не изучалось	[13]
Графитированная термическая сажа	4.4**	Не изучалось	Не изучалось	Не изучалось	[13]

* Диапазон исходных концентраций метиленового синего 3–32 мг·л⁻¹, метанилового желтого 4–38 мг·л⁻¹.

** Диапазон равновесных концентраций метиленового синего 1–40 мг·л⁻¹.

модействий с незаряженной поверхностью сорбента не наблюдается.

В присутствии метиленового синего на модифицированном образце величина адсорбции метанилового желтого также возрастает. Можно предположить, что между отрицательно заряженной поверхностью сорбента [$pH_{ТНЗ}$ сорбента (2.3) ниже pH смеси водных растворов красителей (6.6)] и молекулами красителей проявляются дополнительные нековалентные кулоновские взаимодействия.

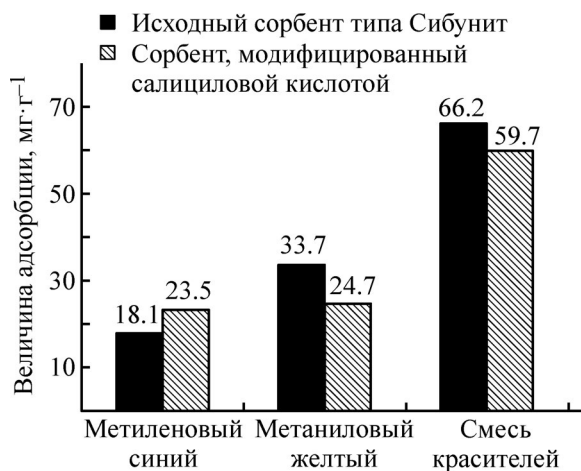


Рис. 1. Сопоставление результатов адсорбции красителей метиленового синего и метанилового желтого из индивидуальных растворов и их смеси на образцах исходного и модифицированного салициловой кислотой углеродного сорбента типа Сибунит.

Исследуемые образцы превосходят по адсорбционной активности выбранных красителей сорбент марки ПЭЛ на основе нефтяного кокса [17] в 1.5–4.3 раза, другие углеродные материалы (ультрадисперсный алмаз, графитированная термическая сажа) по отношению к метиленовому синему [13] — в 5.3–13.8 раза.

Таким образом, установлено, что совместная адсорбция метиленового синего и метанилового желтого (при концентрационном соотношении 1/1) эффективнее, чем из индивидуальных растворов.

При сопоставлении зависимостей адсорбции красителей от их остаточной концентрации как из индивидуального раствора, так и из смеси красителей на исследуемых образцах влияние модифицирования сильно не выражено. В большей степени на характер и вид адсорбционных кривых влияет добавление второго компонента в раствор (адсорбция из смеси красителей) (рис. 2).

В случае метиленового синего добавление второго красителя (метанилового желтого) приводит к тому, что уже в области концентраций 0.05–0.10 г·л⁻¹ величина адсорбции достигает максимальных значений (рис. 2, в). При адсорбции метанилового желтого из индивидуальных растворов уже при достижении равновесных концентраций 0.005–0.0075 г·л⁻¹ величина адсорбции имеет максимальное значение, но при добавлении метиленового синего процесс адсорбции метанилового желтого протекает более равномерно (рис. 2, г). Можно предположить, что в рассматри-

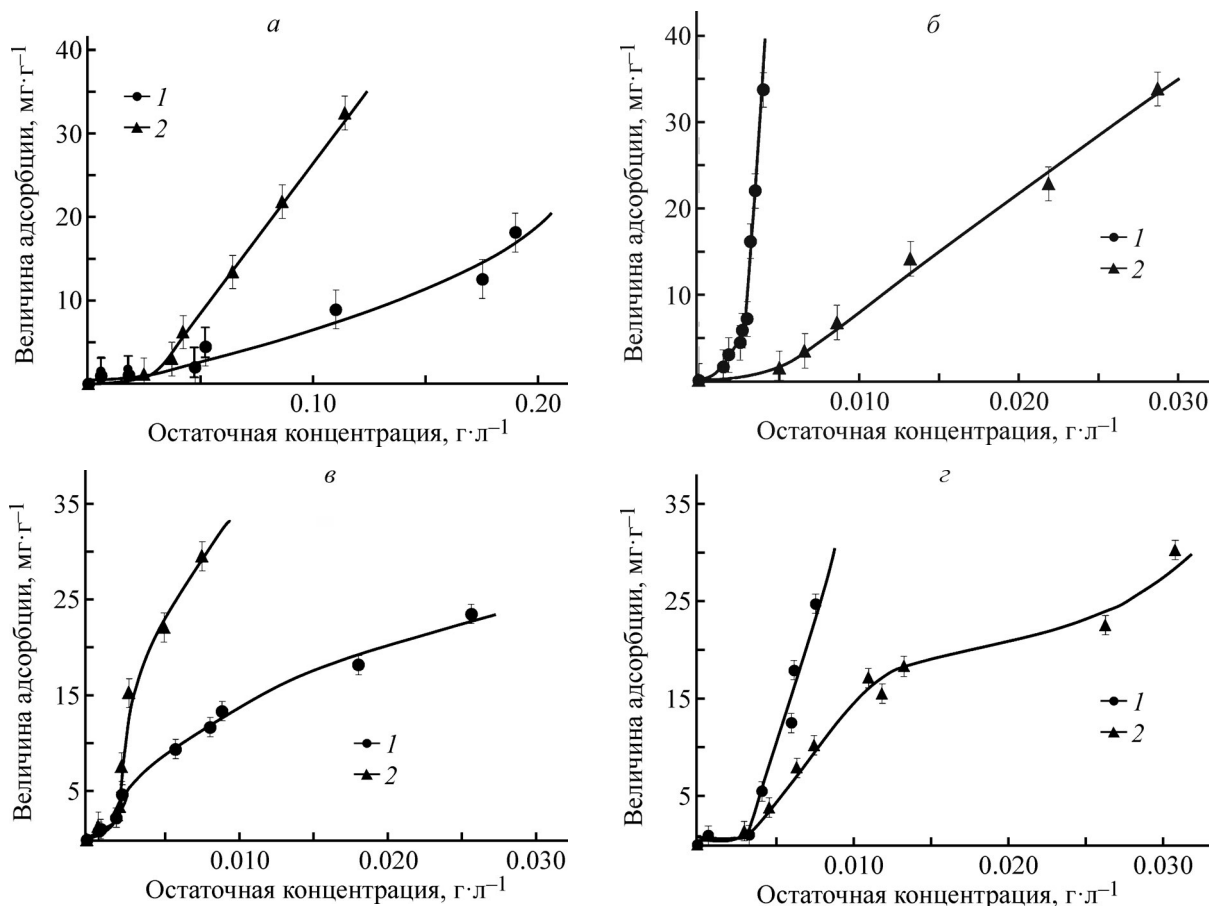


Рис. 2. Кривые адсорбции красителей на углеродном сорбенте типа Сибунит (*а*, *б*) и этом же сорбенте, модифицированном салициловой кислотой (*в*, *г*).

а, *в* — метиленовый синий из индивидуального раствора (1) и в присутствии метанилового желтого (2); *б*, *г* — метаниловый желтый из индивидуального раствора (1) и в присутствии метиленового синего (2).

ваемом случае протекает одновременно несколько процессов: физическая адсорбция веществ на углеродном сорбенте, а также переориентация молекул двух разных по своим кислотно-основным свойствам красителей относительно поверхности адсорбата и их межмолекулярные взаимодействия.

Установлено, что экспериментальные изотермы адсорбции метанилового желтого из индивидуального раствора и в присутствии метиленового синего для исследуемых образцов в интервале равновесных концентраций 0.003–0.030 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ лучше описываются уравнением Фрейндлиха (уровень корреляции 0.97) (рис. 2, *б*, *г*).

Выводы

В результате проведенных исследований показано, что изменение текстурных характеристик и кислотно-основных свойств поверхности углеродного сорбента в процессе модифицирования салицило-

вой кислотой оказывает влияние на адсорбционные свойства полученных образцов в отношении красителей.

Модифицированный углеродный сорбент обладает наибольшей адсорбционной способностью по отношению к метиленовому синему из индивидуальных растворов. При добавлении метанилового желтого величина адсорбции метиленового синего на углеродных сорбентах закономерно возрастает.

Метаниловый желтый из индивидуальных растворов адсорбируется лучше на исходном углеродном сорбенте, так как количество основных групп на его поверхности выше по сравнению с модифицированным образцом. Присутствие в растворе второго красителя (метиленового синего) не оказывает существенного влияния на величину его адсорбции. При этом адсорбционная способность модифицированного образца по отношению к метаниловому желтому возрастает в условиях проведения совместной адсорбции с метиленовым синим.

Показано, что добавление второго компонента в раствор (адсорбция из смеси красителей) в большей степени влияет на характер и вид полученных изотерм адсорбции. Увеличение адсорбции красителей на исследуемых сорбентах при совместном присутствии в растворе объясняется сложным характером процесса, обусловленным донорно-акцепторными, кулоновскими взаимодействиями красителей, зависит от заряда поверхности и состава функциональных групп.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Седанова — синтез модифицированных образцов, исследование адсорбционных свойств образцов по отношению к метиленовому синему из индивидуальных растворов, подготовка иллюстрационного материала; Н. В. Корниенко — синтез модифицированных образцов, изучение их текстурных характеристик, исследование совместной адсорбции красителей, обработка полученных результатов; М. С. Делягина — изучение адсорбционных свойств образцов по отношению к метаниловому желтому из индивидуальных растворов, определение кислородсодержащих групп и pH, обработка полученных результатов; Л. Г. Пьянова — разработка методики исследования адсорбционных свойств образцов из индивидуальных растворов; А. В. Лавренов — постановка задач исследования; В. А. Дроздов — разработка методики исследования совместной адсорбции красителей полученных образцов.

Информация об авторах

Седанова Анна Викторовна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1832-253X>

Корниенко Наталья Викторовна
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3962-7049>

Делягина Мария Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6533-0321>

Пьянова Лидия Георгиевна, д.б.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6207-0878>

Дроздов Владимир Анисимович, 05.11.1953–14.02.2024, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1281-5058>

Лавренов Александр Валентинович, д.х.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9246-7964>

Список литературы

- [1] Azari A., Nabizadeh R., Nasser S., Mahvi A. H., Mesdaghinia A. R. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies // *Chemosphere*. 2020. V. 250. ID 126238.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126238>
- [2] Wang Q., Luo C., Lai Z., Chen S., He D., Mu J. Honeycomb-like cork activated carbon with ultra-high adsorption capacity for anionic, cationic and mixed dye: Preparation, performance and mechanism // *Bioresour. Technol.* 2022. V. 357. ID 127363.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127363>
- [3] Sabzehmeidani M. M., Mahnaee S., Ghaedi M., Heidari H., Roy V. A. L. Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 598–627.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>
- [4] Radovic L. R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions // *Chem. Phys. Carbon*. 2000. V. 27. P. 227–405.
<https://doi.org/10.1201/9781482270129-11>
- [5] Geçer M., Wiśniewska M., Nowicki P. Biochars and activated carbons as adsorbents of inorganic and organic compounds from multicomponent systems — A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 305. ID 102687.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102687>
- [6] Li K., Li X., Li B. Investigation the adsorption behavior of functional carbon-based composites for efficient removing anions/cations in single and multicomponent systems // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 289. ID 120737.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120737>
- [7] Lim A., Chew J. J., Ismadi S., Khaerudini D. S., Darsono N., Sunarso J. Kinetic and equilibrium adsorption study of anionic dyes using oil palm trunk-derived activated carbon // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 64. P. 1627–1638.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.918>
- [8] Martínez R. J., Vela-Carrillo A. Z., Godínez L. A., Pérez-Bueno J., Robles I. Competitive adsorption of anionic and cationic molecules on three activated carbons

- derived from agroindustrial waste // *Biomass Bioenergy*. 2023. V. 168. ID 106660.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106660>
- [9] Mathew A., Parambadath S., Barnabas M. J., Song H. J., Kim J.-S., Park S. S. Rhodamine 6G assisted adsorption of metanil yellow over succinamic acid functionalized MCM-41 // *Dyes Pigm.* 2016. V. 131. P. 177–185.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.007>
- [10] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 177. P. 70–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- [11] Zhang Z., Xu L., Liu Y., Feng R., Zou T., Zhang Y., Kang Y., Zhou P. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2021. V. 315. ID 110904.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110904>
- [12] Georgin J., Martinello K. da Boit, Franco D. S. P., Netto M. S., Picilli D. G. A., Yilmaz M., Silva L. F. O., Dotto G. L. Residual peel of pitaya fruit (*Hylocereus undatus*) as a precursor to obtaining an efficient carbon-based adsorbent for the removal of metanil yellow dye from water // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. ID 107006.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107006>
- [13] Хохлова Т. Д., Юнусова Г. Р., Ланин С. Н. Адсорбция красителей в исследовании химии поверхности ультрадисперсного алмаза // *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 5. С. 811–815.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418050175>
 [Khokhlova T. D., Yunusova G. R., Lanin S. N. Adsorption of dyes in studying the surface chemistry of ultradispersed diamond // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 5. P. 1006–1010.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418050175>]
- [14] Sawant S. Y., Pawar R. R., Senthilkumar S., Somani R. S., Cho M. H., Bajaj H. C. Pilot-scale produced super activated carbon with a nanoporous texture as an excellent adsorbent for the efficient removal of metanil yellow // *Powder Technol.* 2018. V. 333. P. 243–251.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.024>
- [15] Schönherr J., Buchheim J. R., Scholz P., Adelhelm P. Boehm titration revisited (Part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials // *J. Carbon Res.* 2018. V. 4. N 2. P. 1–13.
<https://doi.org/10.3390/c4020021>
- [16] Bernal V., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C. Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: Importance of chemical surface and effect of ionic strength // *Thermochim. Acta*. 2020. V. 683. ID 178467. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178467>
- [17] Балыкин В. П., Ефремова О. А., Булатов А. В. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности // *Вестн. Челябин. гос. ун-та*. 2004. Т. 4. № 1. С. 46–54.
<https://www.elibrary.ru/mnvpzl>
- [18] Швиденко И. Г., Вениг С. Б., Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Шаповал О. Г., Наумова Г. Н., Сержантов В. Г., Селифонов А. А., Сплюхин В. П. Изучение сорбции метиленового синего глауконитом // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18. Вып. 1. С. 91–97.
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97>;
<https://www.elibrary.ru/xosvsh>

СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СОЛИ ЦЕФУРОКСИМА В РЕЖИМЕ ФЛЭШ-ХРОМАТОГРАФИИ

© А. С. Кириллов, А. А. Вагин, М. С. Борисенко, Н. Н. Шевченко,
В. Д. Красиков, Н. И. Горшков

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31
E-mail: a.kirillov2622@gmail.com

Поступила в Редакцию 12 февраля 2024 г.

После доработки 1 марта 2024 г.

Принята к публикации 28 мая 2024 г.

Синтезированы сверхсшитые полимерные сорбенты на основе терполимеров стирола, дивинилбензола и 4-винилпиридина. Пористая и химическая структура сорбентов исследована с помощью методов низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и инфракрасной спектроскопии. Определены адсорбционные характеристики сорбентов по отношению к цефуроксиму в статических и динамических условиях. Установлено, что введение 4-винилпиридина в полимерную матрицу сорбентов способствует усиленной адсорбции цефуроксима. Показана возможность применения пиридинсодержащих сверхсшитых полимерных сорбентов для разделения соли поли(акриламид-со-2-аминоэтилметакрилат)а с цефуроксимом и свободного цефуроксима в режиме флэш-хроматографии. Чистота полимерной соли цефуроксима после выделения подтверждена с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в эксклюзионном режиме.

Ключевые слова: адсорбция; 4-винилпиридин; полимерные соли антибиотиков; сверхсшитые полимеры; флэш-хроматография; цефуроксим

DOI: 10.31857/S0044461824010109; EDN: ZGRPKE

В течение последних десятилетий в мире ведутся интенсивные работы по созданию макромолекулярных систем доставки низкомолекулярных биологически активных веществ [1–5]. Такой подход позволяет регулировать фармакокинетический профиль препарата, снизить его токсичность и повысить терапевтический индекс. Одной из стратегий синтеза таких систем является конъюгация лекарственного средства с полимером-носителем [6–8]. Макромолекулярные конъюгаты состоят из биосовместимого полимерного носителя, содержащего гидрофильные фрагменты, обеспечивающие его водорастворимость, и лекарственного средства, связанного с носителем ковалентной или ионной связью, и в ряде случаев дополнительного биологически активного вектора, тропного к определенным клеткам организма.

Одним из возможных подходов является создание полимерных солей лекарственных средств, характеризующихся ионным характером связи полимер–лекарственное средство [9, 10]. Высвобождение лекарственного средства из полимерной соли происходит в результате ионного обмена с более сильными электролитами и имеет пролонгированный характер, что показано, например, при изучении полимерных солей антибактериальных препаратов: *n*-аминосалициловой кислоты [11], рифампицина [12], аминогликозидов [13], фторхинолонов [14]. Таким образом, основное назначение полимерной соли — пролонгация действия лекарственных средств, обладающих быстрым выведением из организма и требующих частого приема. К ним относятся антибиотики цефалоспоринового ряда, которые применяются для лечения широ-

кого спектра бактериальных инфекций, но быстро выводятся из организма (1–4 ч). Цефалоспориновые антибиотики пришли на смену пенициллинам благодаря ряду преимуществ, например, повышенной устойчивости к классу ферментов бета-лактамаз, расщепляющих бета-лактамное кольцо пенициллинов и тем самым снижая их антибактериальную активность, а также более широкому спектру действия [15]. Помимо пролонгированного высвобождения стратегия создания лекарственных препаратов на основе полимерных солей также позволяет повысить растворимость препарата в воде и улучшить его стабильность при хранении.

При конъюгации (солеобразовании) полимера-носителя с низкомолекулярным лекарственным средством в реакционной смеси остаются побочные продукты реакции, что требует очистки конъюгата хроматографическими методами, диализом, которые в ряде случаев недостаточно эффективны и требуют времени, что часто приводит к отщеплению действующего вещества. Поэтому разработка экспрессных и эффективных методов разделения полимерных солей и свободных лекарственных средств является актуальной задачей.

Одним из таких методов разделения является флэш-хроматография, которая используется для быстрого разделения компонентов смеси за счет создания небольшого избыточного давления (как правило, посредством сжатого воздуха), а также использования сорбента с достаточно крупными частицами (40–80 мкм). Условия, необходимые для проведения флэш-хроматографии, делают процесс разделения достаточно простым с точки зрения аппаратного оформления и позволяют сохранять баланс между скоростью процесса и его эффективностью. Разделение высоко- и низкомолекулярных соединений в режиме флэш-хроматографии крайне перспективно, но редко применяется ввиду ограниченного выбора стационарных фаз (сорбентов), подходящих для этой цели. Тем не менее ранее [16] нами было показано, что использование микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентов для экспрессной и эффективной очистки водорастворимых полимеров от низкомолекулярных соединений является перспективным подходом.

Сверхсшитый полистирол был впервые синтезирован В. А. Даванковым и М. П. Цюрупой [17] и представляет собой сильносшитую сетку, в которой фенильные фрагменты соединены друг с другом жесткими мостиками-распорками. Сшивка полистирольных цепей осуществляется по реакции Фриделя–Крафтса в присутствии кислот Льюиса [18], причем

как внешний (диметоксиметан, монохлордиметиловый эфир и др.), так и внутренний электрофил (4-винилбензилхлорид) может действовать как сшивающий агент [19]. В процессе сшивки формируется развитая микропористая структура, наличие которой определяет высокую удельную поверхность образующихся сверхсшитых полимеров и их высокую адсорбционную способность. Однако сверхсшитые полимеры на основе стирола или 4-винилбензилхлорида в большей степени эффективны для адсорбции ароматических соединений. Это связано с тем, что гидрофобные взаимодействия и π – π -стэкинг являются основными движущими силами адсорбции. В то же время адсорбция полярных ароматических и неароматических соединений на сильногидрофобизированной матрице менее эффективна. Для создания более гидрофильных матриц на стадии полимеризации вводят полярные мономеры, такие как метилакриловая кислота [20], N-винилимидазол [21], 4-винилпиридин [22–27], 2-гидроксиэтилметакрилат [28], глицидилметакрилат [29]. Такие частично гидрофильные полимеры обладают улучшенной адсорбцией к полярным органическим соединениям, поскольку важную роль в этом случае играют специфические взаимодействия, такие как водородные связи, кислотно-основные и электростатические взаимодействия. В частности, Fontanals и др. [26, 27], использовавшие полярный мономер 4-винилпиридин в полимеризации с дивинилбензолом, синтезировали серию макропористых сополимеров, которые эффективно адсорбируют некоторые полярные соединения, такие как оксамил, метомил, *m*-нитрофенол, бентазон и др. В работе [24] был синтезирован сверхсшитый полимер на основе стирола, дивинилбензола и 4-винилпиридина и показано, что он обладает усиленной адсорбцией к билирубину. Для усиленной адсорбции красителя Родамина Б в работах [22, 23, 25] были синтезированы сверхсшитые полимеры, также содержащие 4-винилпиридин.

Таким образом, наличие 4-винилпиридина в структуре сверхсшитого полимера способствует усиленной адсорбции соединений, содержащих карбоксильные группы, что обуславливает их перспективность для эффективной адсорбции цефалоспориновых антибиотиков. В то же время микропористая структура сверхсшитых полимеров снижает возможность диффузии макромолекул в микропористую сетку и, как следствие, их адсорбции.

Цель работы — синтез сорбентов на основе сверхсшитых полимеров, модифицированных 4-винилпиридином, для их применения во флэш-хроматографическом выделении полимерных солей лекарственных

препаратов. В качестве модельной полимерной соли в работе рассматривается соль сополимера акриламида и 2-аминоэтилметакрилата с цефуроксимом, относящегося к классу цефалоспориновых антибиотиков.

Экспериментальная часть

Стирол ($\geq 99\%$, кат. № S4972, Sigma-Aldrich), дивинилбензол (80%, кат. № 414565, Sigma-Aldrich), акриламид (99.9%, кат. № A1090, AppliChem), гидрохлорид 2-аминоэтилметакрилата (90%, кат. № 516155, Sigma-Aldrich), NaCl (х.ч., АО «Химреактив»), $K_2Cr_2O_7$ (х.ч., АО «Химреактив»), поливиниловый спирт (тех., АО «ЛенРеактив»), перекись бензоила (75%, кат. № 517909, Sigma-Aldrich), $FeCl_3$ (97%, кат. № 157740, Sigma-Aldrich), 1,2-дихлорэтан (х.ч., АО «ЭКОС-1»), метанол (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), этанол (96%, ООО ТД «ХИММЕД»), толуол (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»), HNO_3 (ч.д.а., АО «Вектон»), K_2CO_3 (ос.ч., АО «Вектон»), стандарт-титры 0.1 М HCl и 0.1 М AgCl (оба — ОА «УРАЛХИМИНВЕСТ») были использованы без дополнительной очистки. Препарат Цефуроксим Каби® (Labesfal Laboratorios Almiro S.A.) в форме порошка был использован в качестве источника цефуроксима без дополнительной очистки. 4-Винилпиридин очищали перегонкой под вакуумом.

Синтез со- и терполимеров радикальной суспензионной полимеризацией. В трехгорлую цилиндрическую колбу, снабженную механической трехъярусной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали водную фазу (105 мл), содержащую 1 мас% поливинилового спирта, 3 мас% NaCl и 0.02 мас% $K_2Cr_2O_7$. Затем добавляли органическую фазу (15 мл), содержащую стирол, 2 мол% дивинилбензола, 4-винилпиридин (5, 12 и 20 мол%) и 0.77 г перекиси бензоила. Полимеризацию вели 10 ч при 85°C и постоянной скорости перемешивания 1850 об·мин⁻¹. Полученные гранулы сополимера отфильтровывали, промывали горячей водой, ацетоном и холодной водой. Гранулы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 70°C. Выход терполимеров составил 72–83%. Синтез сополимера стирола и дивинилбензола проводили аналогичным образом без добавления 4-винилпиридина в органическую фазу. Содержание азота (мас%) в терполимерах определено с помощью элементного анализа (C, H, N) на анализаторе элементного состава Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH).

Синтез сшивающего агента — монохлордиметилового эфира проводили по методике [30].

Синтез сверхсшитых полимеров проводили с использованием монохлордиметилового эфира (в каче-

стве сшивающего агента) по методике, описанной в нашей предыдущей работе [31].

Синтез сополимера акриламида с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата проводили по методике [32].

Средневесовую молекулярную массу полученного сополимера акриламида с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата определяли методом статического рассеяния света в растворе 0.1 М NaCl при 21°C. Раствор полимера фильтровали через фильтры Chromafil PA с диаметром пор 0.45 мкм, а растворитель (0.1 М NaCl) — с диаметром пор 0.2 мкм. Инкременты показателя преломления раствора сополимера измеряли на рефрактометре Refractometer RA-620 (КЕМ). Светорассеяние изучали на установке Photocor Complex (ООО «Фотокор»), источником света служил диодный лазер Photocor-DL мощностью от 5 до 30 мВт с длиной волны испускаемого излучения $\lambda = 632.8$ нм. Для калибровки прибора использовали толуол ($R_V = 1.38 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-PC2 с 288 каналами и обрабатывали с помощью программного обеспечения DynaLS. Ввиду отсутствия асимметрии светорассеяния в растворе молекулярную массу рассчитывали методом экстраполяции Дебая. Молекулярная масса M_w сополимера составила 138 000.

Состав сополимера акриламида с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата определяли по содержанию хлорид-ионов методом титрования 0.01 М AgNO₃. Навеску образца перетирали с 20–50-кратным избытком K_2CO_3 и прокаливали в платиновом тигле при 800°C. Охлажденный расплав растворяли в горячей 0.5 М HNO₃, не содержащей хлорид-ионов, и титровали аликвоту полученного раствора. Содержание NH₃Cl-групп и соответственно звеньев гидрохлорида 2-аминоэтилметакрилата в сополимере составило 24.5 мол%.

Синтез полимерной соли цефуроксима. Предварительно сополимер акриламида с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата переводили в форму основания на ионообменной колонке с анионитом ЭДЭ-10П (ПАО «Уралхимпласт»), переведенным в ОН-форму. Собирали элюат, имеющий щелочную реакцию, определяемую по универсальной индикаторной бумаге (ООО «ЭКРОСХИМ»). Собранную щелочную фракцию замораживали и подвергали лиофильной сушке. Степень замещения NH₃Cl-групп определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М HCl. Содержание NH₃ОН-групп в сополимере составило 20.8 мол%.

Для синтеза полимерной соли цефуроксима 100 мг полученного сополимера акриламида с 2-амино-

этилметакрилатом растворяли в 10 мл бидистиллированной воды, полученной с помощью бидистиллятора UD-2016 (Ulab). К раствору добавили 42.9 мг (30 мас%) натриевой соли цефуроксима и перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч при комнатной температуре, после чего подвергали лиофильной сушке. Полученный лиофилизат использовали для выделения полимерной соли в режиме флэш-хроматографии на сверхсшитом полимерном сорбенте.

Пористая структура сверхсшитых полимеров исследована методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на приборе Quantachrome; расчет пористых характеристик осуществлен с помощью программного обеспечения NovaWin.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. Гранулы сверхсшитых полимеров были предварительно высушены и измельчены в тонкий порошок. ИК-спектры записывали в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в средней ИК-области (4000–400 см^{−1}) с разрешением 2 см^{−1}.

Равновесная адсорбция цефуроксима в статических условиях. Адсорбцию цефуроксима в статических условиях осуществляли путем перемешивания навески сверхсшитого полимера массой 8 мг, предварительно смоченного 20 мкл метанола, с аликвотой испытуемого водного раствора объемом 8 мл на универсальном перемешивающем устройстве вортекс MSV-3500 (Biosan) в течение 3 ч при температуре 25°C. Исходная концентрация цефуроксима в растворе составляла 100, 200, 300, 400 и 500 мг·л^{−1}. По окончании процесса адсорбции определяли равновесную концентрацию цефуроксима в растворе спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 274 нм по предварительно построенной концентрационной калибровочной зависимости. Равновесную адсорбционную емкость (q_e) определяли по уравнению

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1},$$

где c_0 и c_e — начальная и равновесная концентрации цефуроксима в растворе (мг·л^{−1}), V — объем раствора цефуроксима (л), m — масса навески сверхсшитого полимера (г).

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью модели адсорбции Ленгмюра:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1},$$

где $q_{\max}$ — максимальная адсорбционная емкость (мг·г^{−1}), q_e — равновесная адсорбционная емкость

(мг·г^{−1}), c_e — равновесная концентрация цефуроксима в растворе (мг·л^{−1}), K_L — константа адсорбции Ленгмюра (л·мг^{−1}).

Адсорбция цефуроксима в динамических условиях. В полипропиленовый картридж объемом 5 мл и диаметром 8 мм помещали навеску сверхсшитого полимерного сорбента m 0.200 г. Картридж последовательно кондиционировали 10 мл этанола и 20 мл бидистиллированной воды. Далее с помощью перистальтического насоса пропускали раствор цефуроксима ($c_0 = 0.3$ мг·мл^{−1}) с объемной скоростью фильтрации W 0.5 мл·мин^{−1}. На выходе из картриджа отбирали фракции объемом 2 мл и измеряли их оптические плотности при длине волны 274 нм на спектрофотометре СФ-2000. Строили выходные кривые удерживания в виде зависимостей c/c_0 от V , где c_0 и c — начальная концентрация цефуроксима и его концентрация на выходе из картриджа; V — объем раствора цефуроксима, пропущенный через картридж (мл). По полученным кривым определяли объем «до проскока» ($V_{1\%}$). За величину $V_{1\%}$ принимали объем раствора V (мл), пропущенного через картридж, до порции фильтрата с концентрацией цефуроксима, равной 1% от исходной. Полученные данные использовали для расчета динамической адсорбционной емкости (ДАЕ) до проскока:

$$\text{ДАЕ} = \frac{cV_{1\%}}{m}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Десорбцию цефуроксима (регенерацию картриджа) осуществляли этанолом. Десорбцию начинали в тот момент, когда концентрация цефуроксима на выходе из картриджа достигала значения c_0 .

Выделение полимерной соли цефуроксима на сверхсшитом полимерном сорбенте в режиме флэш-хроматографии. 12 мг лиофилизата, содержащего полимерную соль цефуроксима, растворяли в 10 мл бидистиллированной воды, полученный раствор переносили в полипропиленовый резервуар объемом 20 мл, подключенный к верхней части полипропиленового картриджа со сверхсшитым полимерным сорбентом (m 0.200 г). Для протекания раствора через картридж капилляр перистальтического насоса был герметично подключен к верхней части резервуара через резиновую пробку, а давление в системе генерировалось посредством подаваемого воздуха; скорость потока была постоянной и составляла 0.5 мл·мин^{−1}. На выходе из картриджа собирали раствор полимерной соли. Чистоту полимерной соли (отсутствие свободного цефуроксима) подтверждали с помощью ВЭЖХ-анализа (элюент 0.2 М водный раствор NaCl) на жидкостном хроматографе Smartline (Knauer) с

УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны 210 и 280 нм на колонке для эксклюзионной хроматографии PSS Suprema, 10 мкм, 8 × 300 мм (Polymer Standards Service).

Обсуждение результатов

В качестве исходной матрицы методом радикальной суспензионной полимеризации были синтезированы терполимеры стирола и дивинилбензола с различным содержанием 4-винилпиридина по схеме (I).

Были подобраны условия проведения суспензионной полимеризации (сконструированы реактор цилиндрической формы и трехъярусная мешалка, оптимизирована скорость перемешивания, определена концентрация стабилизатора, выбрано соотношение водной и органической фаз), при которых получены сферические частицы, имеющие размеры 40–80 нм, что удовлетворяет условиям проведения миниатюризированной флэш-хроматографической очистки. Методом элементного анализа было определено содержание азота в терполимерах (табл. 1), что свидетельствует о введении пиридиновых звеньев в их структуру на стадии полимеризации.

Полученные полимерные гранулы выдерживали для набухания в дихлорэтаноле и сшивали монохлордиметиловым эфиром в присутствии безводного FeCl₃ [схема (II)].

В реакцию вводили 1 моль монохлордиметилового эфира на 1 моль звеньев стирола. При данном количестве сшивающего агента каждое фенильное кольцо связывается с двумя соседними, образуя сильносшитую полимерную сетку [18]. Таким образом был синтезирован сверхсшитый сополимер стирола с 2 мол% дивинилбензола [ССП(СТ-2ДВБ)], а также сверхсшитые терполимеры стирола, содержащие 2 мол% дивинилбензола и 5 [ССП(СТ-2ДВБ-5ВП)], 12

[ССП(СТ-2ДВБ-12ВП)] и 20 мол% [ССП(СТ-2ДВБ-20ВП)] 4-винилпиридина соответственно.

С помощью метода низкотемпературной адсорбции–десорбции азота была исследована пористая структура полученных сверхсшитых полимеров. Как сверхсшитые терполимеры, так и полученный сополимер являются высокопористыми материалами, имеющими высокую площадь удельной внутренней поверхности (табл. 2). При увеличении доли функционального мономера в исходном полимере наблюдается снижение площади удельной внутренней поверхности и объема пор сверхсшитых образцов, связанное с уменьшением доступных для связывания фрагментов стирола, и, как следствие, уменьшение общей пористости. Также наблюдается увеличение среднего размера пор, что связано с меньшей однородностью полимера, содержащего большее количество 4-винилпиридина.

Структура синтезированных полимеров была подтверждена методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах сверхсшитых полимеров (рис. 1) присутствует полоса поглощения при 2855 см⁻¹, которая соответствует валентным симметричным колебаниям, а полоса 2920 см⁻¹ — валентным асимметричным колебаниям алифатических С—Н-связей. Полоса поглощения при 3025 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С—Н-связей фенолов. Интенсивная полоса при 815 см⁻¹ соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н-связей 1,4-дизамещенных (или 1,2,4-, 1,3,5-тризамещенных) бензольных колец [33]. Интенсивная полоса в области 1702 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям полизамещенных ароматических колец и может служить доказательством сверхсшитой структуры полученных полимеров [33]. О наличии в структуре сверхсшитых полимеров звеньев 4-винилпиридина свидетельствуют полосы поглощения при 1636 и 1414 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям С—N-связей пиридино-

Таблица 1
Состав синтезированных полимеров

Полимер	Стирол, мол%	Дивинилбензол, мол%	4-Винилпиридин, мол%	N, мас%
Сополимер стирола, содержащий 2 мол% дивинилбензола	98	2	0	0
Терполимер стирола, содержащий 2 мол% дивинилбензола и:				
5 мол% 4-винилпиридина	93	2	5	0.628
12 мол% 4-винилпиридина	86	2	12	1.289
20 мол% 4-винилпиридина	78	2	20	2.214

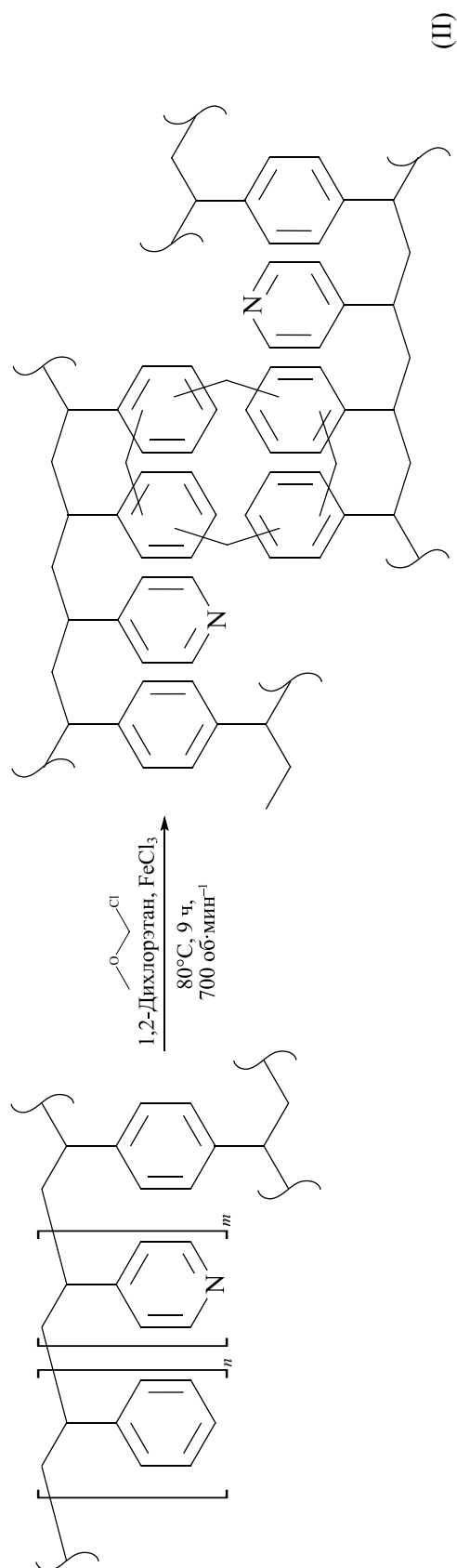
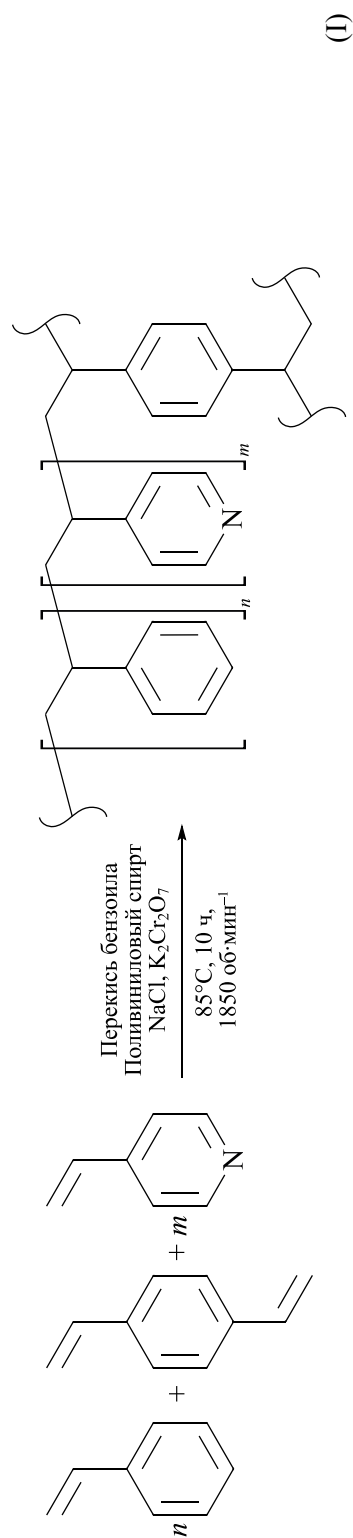


Таблица 2
 Параметры пористой структуры синтезированных сверхсшитых полимеров
 по данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота

Полимер	Площадь удельной внутренней поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	Средний размер пор, нм
Сверхсшитый сополимер стирола, содержащий 2 мол% дивинилбензола	924	0.59	1.7
Сверхсшитый терполимер стирола, содержащий 2 мол% дивинилбензола и:			
5 мол% 4-винилпиридина	725	0.47	1.8
12 мол% 4-винилпиридина	498	0.38	2.8
20 мол% 4-винилпиридина	146	0.14	4.5

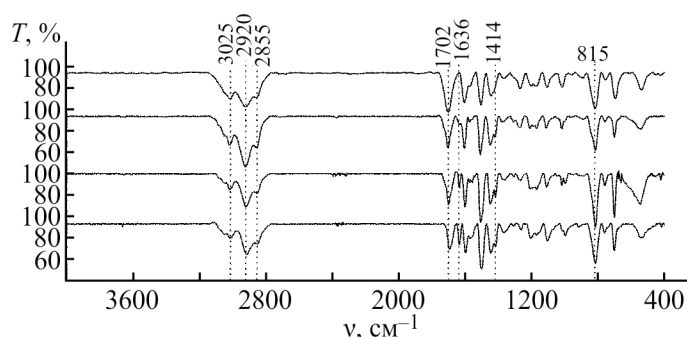


Рис. 1. ИК-спектры сверхсшитого сополимера стирола и дивинилбензола (1) и сверхсшитых терполимеров, содержащих 5 (2), 12 (3) и 20 мол% (4) 4-винилпиридина.

вых звеньев. Их интенсивность увеличивается с ростом содержания 4-винилпиридина в полимере. Также с увеличением содержания пиридиновых звеньев уменьшается интенсивность полосы при 1702 см^{-1} , так как в структуре полимеров становится меньше доступных для связывания фрагментов стирола.

Поскольку в работе рассматривается возможность применения пиридинсодержащих сверхсшитых полимерных сорбентов для выделения соли поли(акриламид-со-2-аминоэтилметакрилат)а с цефуроксимом, было исследовано влияние химической и пористой структуры сорбентов на их адсорбционную способность по отношению к цефуроксиму в статических условиях. Для сравнения адсорбционной емкости синтезированных сорбентов были построены изотермы равновесной адсорбции цефуроксима (рис. 2) и рассчитаны значения максимальной адсорбционной емкости (табл. 3) с помощью модели Ленгмюра.

Наличие пиридиновых звеньев в составе сверхсшитого полимера обуславливает более эффективную адсорбцию цефуроксима, так как помимо гидрофобных могут реализовываться кислотно-основные и электростатические взаимодействия с карбоксильными группами молекул антибиотика.

Максимальная адсорбционная емкость уменьшается в ряду ССП(СТ-2ДВБ-12ВП) > ССП(СТ-2ДВБ-5ВП) > ССП(СТ-2ДВБ-20ВП) > ССП(СТ-2ДВБ), а высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 \geq 0.997$)

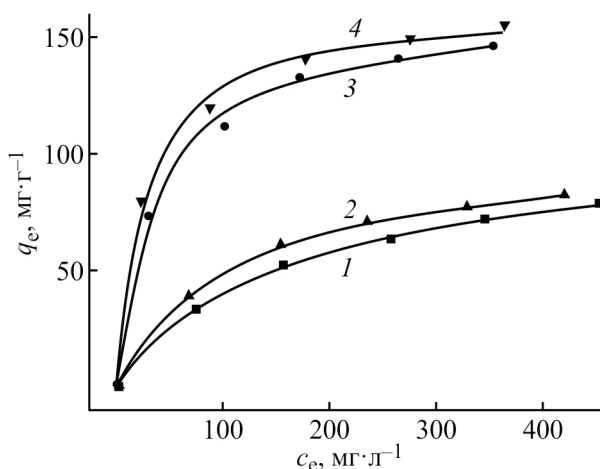


Рис. 2. Изотермы равновесной адсорбции цефуроксима из водного раствора на сверхсшитом сополимере стирола и дивинилбензола (1) и сверхсшитых терполимерах, содержащих 20 (2), 5 (3) и 12 мол% (4) 4-винилпиридина; $c_0 = 100\text{--}500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, $V = 8 \text{ мл}$, $m = 8 \text{ мг}$.

Таблица 3

Параметры изотерм равновесной адсорбции цефуроксима на сверхсшитых полимерных сорбентах, рассчитанные с помощью модели Ленгмюра

Полимер	Максимальная адсорбционная емкость, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	Константа адсорбции Ленгмюра, $\text{л} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
Сверхсшитый сополимер стирола с 2 мол% дивинилбензола	105	0.0087	0.998
Сверхсшитый терполимер стирола с 2 мол% дивинилбензола и:			
5 мол% 4-винилпиридина	163	0.0250	0.998
12 мол% 4-винилпиридина	165	0.0350	0.997
20 мол% 4-винилпиридина	107	0.0059	0.998

свидетельствуют о том, что модель Ленгмюра хорошо описывает экспериментальные данные. Таким образом, наибольшие значения максимальной адсорбционной емкости получены при использовании образцов ССП(СТ-2ДВБ-5ВП) и ССП(СТ-2ДВБ-12ВП). Близкие значения адсорбционной емкости, полученные для этих образцов, могут быть связаны с тем, что меньшая пористость сорбента компенсируется наличием большего количества сорбционных центров (пиридиновых звеньев). Образец ССП(СТ-2ДВБ-20ВП) менее эффективен для адсорбции цефуроксима, так как часть пиридиновых звеньев может быть недоступна из-за его низкой пористости. Адсорбция цефуроксима на сорбенте ССП(СТ-2ДВБ) наименее эффективна, поскольку он не содержит пиридиновых звеньев, в связи с чем молекулы антибиотика могут удерживаться исключительно за счет гидрофобных взаимодействий.

Также была изучена адсорбция цефуроксима в динамических условиях с целью определения наиболее перспективного образца для использования в выделении полимерной соли. Были построены выходные кривые удерживания (рис. 3), на основании которых установлены объемы «до проскока» на уровне 1%, соответствующие практически полному отсутствию цефуроксима в фильтрате, а также рассчитаны значения динамической адсорбционной емкости.

Сверхсшитые сорбенты, содержащие пиридиновые фрагменты, демонстрируют более высокие значения объема «до проскока» и динамической адсорбционной емкости (табл. 4) по сравнению с немодифицированным сорбентом. Наблюдаемая тенденция к уменьшению этих значений при увеличении содержания 4-винилпиридина в сверхсшитых сорбентах обусловлена снижением площади удельной внутренней поверхности в том же ряду, что согласуется с данными, полученными в ходе статических экспериментов. Наибольшие значения этих параметров были получены при использовании сверхсшитого

терполимера ССП(СТ-2ДВБ-5ВП). Отметим, что эффективную регенерацию картриджа со сверхсшитым сорбентом можно осуществить его промывкой 15 мл этанола (при массе сорбента в картридже 0.200 г).

Таким образом, сверхсшитый терполимер ССП(СТ-2ДВБ-5ВП) был выбран в качестве сорбента для разделения полимерной соли цефуроксима и свободного цефуроксима в режиме микропрепаративной флэш-хроматографии. Исходный полимер-носитель и его соль на сорбенте не удерживаются и элюируются в свободном объеме картриджа, что было показано в холостых опытах. В то же время наблюдается эффективная адсорбция гидрофильных молекул цефуроксима в микропористой поверхности сорбента, содержащей пиридиновые фрагменты, которые обладают слабыми анионообменными свойствами.

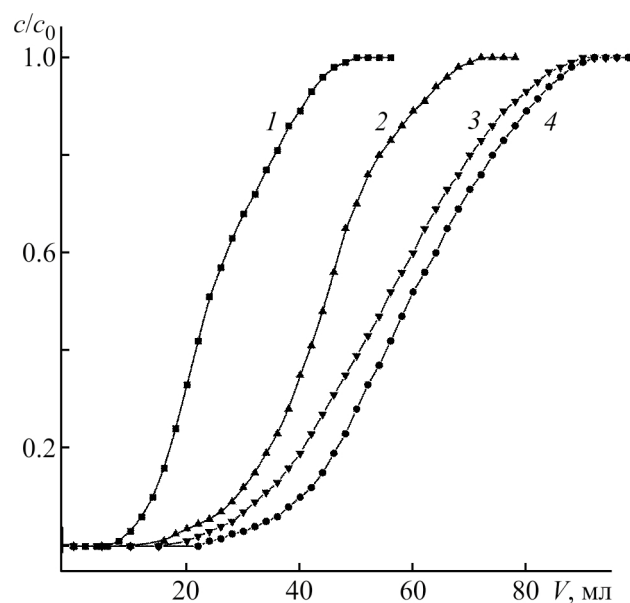


Рис. 3. Выходные кривые удерживания цефуроксима из водного раствора на сверхсшитом сополимере (1) и сверхсшитых терполимерах, содержащих 20 (2), 12 (3) и 5 мол% (4) 4-винилпиридина; $W = 0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, $m = 200 \text{ мг}$, $c_0 = 300 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таблица 4

Значения параметров динамической адсорбции цефуроксима на сверхсшитых полимерных сорбентах

Полимер	$V_{1\%}$, мл	ДАЕ, мг·г ⁻¹
Сверхсшитый сополимер стирола, содержащий 2 мол% дивинилбензола	8	12
Сверхсшитый терполимер стирола, содержащий 2 мол% дивинилбензола и:		
5 мол% 4-винилпиридина	24	36
12 мол% 4-винилпиридина	20	30
20 мол% 4-винилпиридина	16	24

Контроль за эффективностью выделения полимерной соли цефуроксима проводили методом ВЭЖХ в эксклюзионном режиме (рис. 4). На хроматограммах полимерной соли до разделения (рис. 4, 3) присутствуют пики сополимера, полимерной соли и свободного цефуроксима. Увеличение времени удерживания полимерной соли по сравнению с исходным сополимером связано с компактизацией макромолекул за счет реализации гидрофобных взаимодействий между цепями полимера, содержащими антибиотик. После флэш-хроматографического разделения полимерная

соль содержит следовые количества цефуроксима (рис. 4, 4). Наличие пика исходного полимера в реакционной смеси и очищенной полимерной соли объясняется неполным замещением функциональных групп полимера, к части которых доступ молекул антибиотика стерически затруднен.

Содержание связанного цефуроксима в полимерной соли после очистки, определенное спектрофотометрически, составило 10 мас%. Таким образом, выбранный сорбент и условия выделения полимерной соли антибиотика позволяют получить препарат достаточной чистоты и с достаточным содержанием действующего вещества, удовлетворяющий критериям проведения биологических испытаний.

Выводы

Введение 4-винилпиридина в качестве функционального мономера в матрицу сверхсшитых полимеров является эффективным подходом к увеличению адсорбции полярных органических молекул (на примере адсорбции цефуроксима). Для полной реализации адсорбционных свойств сверхсшитых полимерных сорбентов необходим баланс между количеством вводимого функционального мономера и высокой пористостью сорбента. Полученный сорбент на основе сверхсшитого терполимера, содержащего 5 мол% 4-винилпиридина, продемонстрировал высокую эффективность при разделении полимерной соли цефуроксима и свободного цефуроксима в режиме микропрепаративной флэш-хроматографии. Наличие адсорбционных центров, образованных пиридиновыми звеньями, обуславливает усиленную адсорбцию малых полярных молекул, в то время как удерживание крупных молекул полимера невозможно по стерическим причинам ввиду развитой микропористой структуры сверхсшитых полимеров. Таким образом, создание сверхсшитых полимеров определенной химической структуры за счет введения функциональных мономеров на стадии полимеризации является эффективной стратегией по разработке сорбентов для

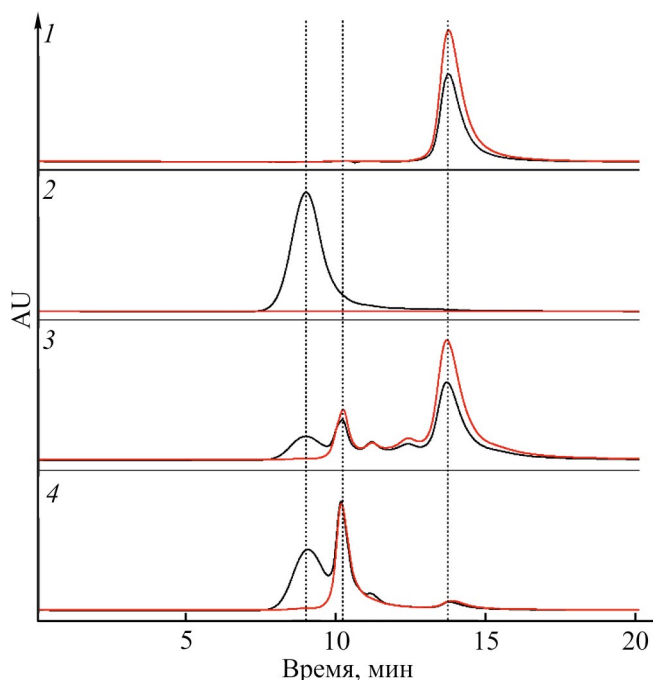


Рис. 4. Хроматограммы цефуроксима (1), поли(акриламид-со-2-аминоэтилметакрилат)а (2), полимерной соли цефуроксима на основе поли(акриламид-со-2-аминоэтилметакрилат)а до (3) и после (4) разделения на сверхсшитом полимерном сорбенте, содержащем 5 мол% 4-винилипиридина.

Поглощение на длинах волн 210 (черная линия) и 280 нм (красная линия).

Колонка PSS Suprema, 10 мкм, 8 × 300 мм; элюент 0.2 М водный раствор NaCl; скорость потока 1 мл·мин⁻¹.

экспрессного выделения полимерных форм различных лекарственных препаратов.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» (тема № 124013000730-3 «Полимеры для биомедицины»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. С. Кириллов — выполнение экспериментальной части работы по синтезу сверхсшитых полимерных сорбентов и определению их адсорбционных свойств; А. А. Вагин — выполнение экспериментальной части работы по синтезу полимера-носителя и его соли с цефуроксимом; М. С. Борисенко — исследование состава терполимеров с помощью элементного анализа и определение содержания цефуроксима в полимерной соли методом УФ-спектроскопии; Н. Н. Шевченко — исследование пористой структуры сверхсшитых полимеров методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота; В. Д. Красиков — разработка и валидация хроматографического анализа сополимера и его соли с цефуроксимом; Н. И. Горшков — обоснование идеи проведения исследований по синтезу и применению сверхсшитых полимерных сорбентов, исследование структуры сверхсшитых полимеров методом ИК-спектроскопии.

Информация об авторах

Кириллов Антон Сергеевич, м.н.с. ИВС РАН
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1350-6775>

Вагин Артем Андреевич, м.н.с. ИВС РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3891-3601>

Борисенко Максим Сергеевич, к.х.н., н.с. ИВС РАН
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9335-5932>

Шевченко Наталья Николаевна, к.х.н., с.н.с. ИВС РАН
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2471-297X>

Красиков Валерий Дмитриевич, д.х.н., г.н.с. ИВС РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2137-7144>

Горшков Николай Иванович, к.х.н., с.н.с. ИВС РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1104-8264>

Список литературы

- [1] Qi F., Wu J., Li H., Ma G. Recent research and development of PLGA/PLA microspheres/nanoparticles: A review in scientific and industrial aspects // *Front. Chem. Sci.* 2019. V. 13. P. 14–27. <http://doi.org/10.1007/s11705-018-1729-4>
- [2] Kakkar A., Traverso G., Farokhzad O. C., Weissleder R., Langer R. Evolution of macromolecular complexity in drug delivery systems // *Nat. Rev. Chem.* 2017. V. 1. N 8. P. 0063. <http://doi.org/10.1038/s41570-017-0063>
- [3] Bozzuto G., Molinari A. Liposomes as nanomedical devices // *Int. J. Nanomedicine.* 2015. V. 10. P. 975–999. <http://doi.org/10.2147/IJN.S68861>
- [4] Pawar V., Kansal S., Garg G., Awasthi R., Singodia D., Kulkarni G. Gastroretentive dosage forms: A review with special emphasis on floating drug delivery systems // *Drug Deliv.* 2011. V. 18. P. 97–110. <http://doi.org/10.3109/10717544.2010.520354>
- [5] Mehnert W., Mäder K. Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2012. T. 64. P. 83–101. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(01\)00105-3](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00105-3)
- [6] Kopeček J., Yang J. Polymer nanomedicines // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2020. V. 156. P. 40–64. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.07.020>
- [7] Girase M. L., Patil P. G., Ige P. P. Polymer-drug conjugates as nanomedicine: A review // *Int. J. Polym. Mater.* 2020. V. 69. N 15. P. 990–1014. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1655745>
- [8] Ekladios I., Colson Y., Grinstaff M. Polymer-drug conjugate therapeutics: Advances, insights and prospects // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2018. V. 18. N 4. P. 273–294. <https://doi.org/10.1038/s41573-018-0005-0>
- [9] Neusaenger A. L., Yao X., Yu J., Kim S., Hui H.-W., Huang L., Que C., Yu L. Amorphous drug-polymer salts: Maximizing proton transfer to enhance stability and release // *Mol. Pharm.* 2023. V. 20. N 2. P. 1347–1356. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.2c00942>
- [10] Mesallati H., Umerska A., Paluch K., Tajber L. Amorphous polymeric drug salts as ionic solid dispersion forms of ciprofloxacin // *Mol. Pharm.* 2017. V. 14. N 7. P. 2209–2223. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.7b00039>
- [11] Niesyto K., Neugebauer D. Linear copolymers based on choline ionic liquid carrying anti-tuberculosis drugs: Influence of anion type on physicochemical properties and drug release // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 22. N 1. P. 284. <https://doi.org/10.3390/ijms22010284>
- [12] Соловский М. В., Борисенко М. С., Смирнова М. Ю., Еропкина Е. М., Тарабукина Е. Б. Полимерные комплексы антибиотика рифампицина на основе поли-2-акриламидо-2-метилпропан-

- сульфоокислоты // Хим.-фарм. журн. 2022. Т. 56. № 8. С. 17–20.
<https://doi.org/10.30906/0023-1134-2022-56-8-17-20>
 [Solovskii M. V., Borisenko M. S., Smirnova M. Y., Eroptkin M. Y., Eroptkina E. M., Tarabukina E. B. Polymer complexes of rifampicin antibiotic based on poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) // Pharm. Chem. J. 2022. V. 56. N 8. P. 1041–1044. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02749-1>.]
- [13] Tarabukina E. B., Solovskij M. V., Pautov V. D., Amirova A. I., Zakharova N. V., Smirnova M. Yu., Anan'eva T. D., Imanbaev R. T., Eroptkin M. Yu., Eroptkina E. M. Physicochemical, molecular, and biological properties of complexes formed between aminoglycoside antibiotics and some anionic copolymers of acrylic series: Part II // J. Bioact. Compat. Polym. 2015. V. 30. N 6. P. 571–583. <https://doi.org/10.1177/0883911515592258>
- [14] Соловский М. В., Борисенко М. С. Власова Е. Н., Тарабукина Е. Б., Захарова Н. В., Праздников Т. А. Полимерные комплексы офлоксацина и их активность в отношении микобактерий туберкулеза // Хим.-фарм. журн. 2017. Т. 51. № 4. С. 8–11. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2017-51-4-8-11> [Solovskii M. V., Borisenko M. S., Vlasova E. N., Tarabukina E. B., Zakharova N. V., Prazdnikova T. A. Polymeric complexes of ofloxacin and their activity against tuberculosis mycobacteria // Pharm. Chem. J. 2017. V. 51. P. 250–253. <https://doi.org/10.1007/s11094-017-1592-5>.]
- [15] Lin X., Kück U. Cephalosporins as key lead generation beta-lactam antibiotics // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2022. V. 106. N 24. P. 8007–8020. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12272-8>
- [16] Кириллов А. С., Дубров Е. Н., Горшков Н. И., Красиков В. Д. Сверхсшитые полистирольные сорбенты микропористой структуры в сорбционной очистке водорастворимых полимеров от низкомолекулярных соединений // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 1073–1080. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080163> [Kirillov A. S., Dubrov E. N., Gorshkov N. I., Krasikov V. D. Microporous hypercrosslinked polystyrene sorbents in sorption purification of water-soluble polymers from low-molecular-weight compounds // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 8. P. 1236–1242. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080213>.]
- [17] Davankov V. A., Tsyurupa M. P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer networks // React. Polym. 1990. V. 13. N 1. P. 27–42. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(90\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0923-1137(90)90038-6)
- [18] Davankov V. A., Tsyurupa M. P. Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials: Synthesis, properties, structure, and applications. New York: Elsevier, 2011. P. 167–184.
- [19] Fontanals N., Marcé R. M., Borrull F., Cormack P. A. G. Hypercrosslinked materials: Preparation, characterisation and applications // Polym. Chem. 2015. V. 6. N 41. P. 7231–7244. <https://doi.org/10.1039/C5PY00771B>
- [20] Bratkowska D., Marcé R. M., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Borrull F., Fontanals N. Synthesis and application of hypercrosslinked polymers with weak cation-exchange character for the selective extraction of basic pharmaceuticals from complex environmental water samples // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. N 10. P. 1575–1582. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.037>
- [21] Shao L., Huang J. Controllable synthesis of N-vinylimidazole-modified hyper-cross-linked resins and their efficient adsorption of p-nitrophenol and o-nitrophenol // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 507. P. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.112>
- [22] You X., Wang Y., Han L., Liu Q., Fei Z., Chen X., Zhang Z., Tang J., Cui M., Qiao X. Reinforced Rhodamine B adsorption on the hyper-cross-linked resin co-modified by pyridine and carboxyl groups // Micropor. Mesopor. Mater. 2023. V. 349. P. 112423. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112423>
- [23] You X., Han L., Liu Q. Adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions using polarity-tunable hyper-cross-linked resins // New J. Chem. 2023. V. 47. N 32. P. 15250–15260. <https://doi.org/10.1039/D3NJ02711B>
- [24] Liu Y., Peng X. Multi-functional hypercrosslinked polystyrene as high-performance adsorbents for artificial liver blood purification // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 789814. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.789814>
- [25] Wang X., Zhang T., Wang X., Huang J. 4-Vinylpyridine-modified post-cross-linked resins and their adsorption of phenol and Rhodamine B // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 531. P. 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.071>
- [26] Fontanals N., Puig P., Galia M., Marce R. M., Borrull F. New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1035. N 2. P. 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.02.049>
- [27] Fontanals N., Marcé R. M., Galia M., Borrull F. Preparation and characterization of highly polar polymeric sorbents from styrene-divinylbenzene and vinylpyridine-divinylbenzene for the solid-phase extraction of polar organic pollutants // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2003. V. 41. N 13. P. 1927–1933. <https://doi.org/10.1002/pola.10743>
- [28] Bratkowska D., Fontanals N., Borrull F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Marcé R. M. Hydrophilic hypercrosslinked polymeric sorbents for the solid-phase extraction of polar contaminants

- from water // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. N 19. P. 3238–3243.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.08.091>
- [29] *Shao L., Li Y., Zhang T., Liu M., Huang J.* Controllable synthesis of polar modified hyper-cross-linked resins and their adsorption of 2-naphthol and 4-hydroxybenzoic acid from aqueous solution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 11. P. 2984–2992.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04953>
- [30] *Berliner M. A., Belecki K.* Simple, rapid procedure for the synthesis of chloromethyl methyl ether and other chloro alkyl ethers // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. N 23. P. 9618–9621. <https://doi.org/10.1021/jo051344g>
- [31] *Kirillov A. S., Gorshkov N. I., Shevchenko N. N., Saprykina N. N., Krasikov V. D.* Tuning the porosity of hypercrosslinked styrene-divinylbenzene copolymers for efficient adsorption of rifampicin from aqueous media // *J. Polym. Res.* 2023. V. 30. N 11. P. 405.
<https://doi.org/10.1007/s10965-023-03802-7>
- [32] *Соловский М. В., Смирнова М. Ю., Тарабукина Е. Б., Захарова Н. В.* Синтез сополимеров акриламида с гидрохлоридом 2-аминоэтилметарилата — носителей биологически активных веществ // *ЖОХ*. 2012. Т. 82. № 10. С. 1650–1655.
- [33] *Tsyurupa M. P., Blinnikova Z. K., Davidovich Y. A., Lyubimov S. E., Naumkin A. V., Davankov V. A.* On the nature of «functional groups» in non-functionalized hypercrosslinked polystyrenes // *React. Funct. Polym.* 2012. V. 72. N 12. P. 973–982.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.03.002>

ЮБИЛЕИ

К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ



2 июля 2024 года исполняется 75 лет академику Российской академии наук Ивану Александровичу Новакову.

Научная, педагогическая и организационная работа Ивана Александровича неразрывно связана с Волгоградским государственным техническим университетом (ВолгГТУ). В период с 1988 по 2014 год И. А. Новаков был ректором университета, а с 2014 по 2024 г. — президентом ВолгГТУ, являясь по совме-

стительству заведующим кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физикохимия полимеров» с 1991 года.

И. А. Новаков имеет множество наград и достижений, в том числе почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации (1998 г.), Заслуженный деятель науки Российской Федерации (2004 г.), лауреат премии издательской компании «Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию (2005 г.), почетный работник науки и техники Российской Федерации (2009 г.). И. А. Новаков награжден орденом «За заслуги перед Отечеством» III степени.

Иван Александрович — автор более 1500 научных работ, в том числе 7 монографий и 262 патентов. И. А. Новаков является членом редколлегии более десяти научных изданий, среди которых журналы «Высокомолекулярные соединения», «Журнал прикладной химии», «Пластические массы», «Тонкие химические технологии» и др.

И. А. Новаков является председателем диссертационного совета при ВолгГТУ. Под его руководством успешно защищены 56 кандидатских и 12 докторских диссертаций.

Фундаментальные исследования Ивана Александровича разноплановы и актуальны. Совместно с коллегами им разработаны эластомерные материалы из реакционноспособных олигомеров методом свободно-литьевого формования. Ключевые преимущества данного метода состоят в том, что не требуется применения энергоемкого и металлоемкого оборудования, а физико-химический процесс формирования покрытия реализуется при стандартном давлении и температурных условиях окружающей среды, что предопределило возможность решения актуальных задач в области спортивного строительства при устройстве синтетических покрытий, отвечающих международным стандартам. Получаемые покрытия отличаются высокой стойкостью к атмосферному старению и разрешены к применению как в открытых,

так и закрытых помещениях. Результаты работы внедрены более чем на 3000 спортивных объектов общей площадью более 3 млн м². В 2016 г. авторский коллектив удостоен премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

И. А. Новаковым развито одно из приоритетных направлений современной химии полимеров, связанное с созданием тепло-, термо- и химически устойчивых полимеров на основе каркасных структур. Методы синтеза функциональных производных адамантана были реализованы в НПО «Биолар» (Латвия), адамантансодержащие полиимидные пленки апробированы в НПО «Пластик» (Москва), а адамантансодержащие сополиамидные волокна прошли успешные испытания в производственных условиях Черниговского ПО «Химволокно». На основе адамантансодержащих диаминов разработан ассортимент новых оптических клеев со специальным комплексом свойств, которые внедрены на предприятиях радиоэлектронной промышленности. За серию работ в этом направлении И. А. Новаков с коллегами удостоен премии С. В. Лебедева (2007 г.).

Под руководством И. А. Новакова впервые проведены систематические исследования радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров в присутствии органических пероксидов и соединений — доноров атома водорода, а также матричных систем.

Найдены подходы к регулированию кинетических параметров процесса и молекулярных характеристик образующихся полимеров для получения катионных полиэлектролитов, обладающих высокой флокулирующей активностью. Выявленные закономерности позволили разработать оригинальную рецептуру и технологию производства катионного флокулянта КФ-91 и организовать его промышленное производство мощностью 1500 т/год. За эту работу И. А. Новаков с коллегами удостоен в 2004 г. «Премии города-героя Волгограда» в области науки и техники.

Разработана технология получения коагулянта на основе гидроксихлорида алюминия для подготовки воды, получен гигиенический сертификат на подготовку воды хозяйственно-питьевого назначения и на очистку оборотной воды. Организовано производство коагулянта на АООТ «Волжский азотно-кислородный завод» мощностью 800 т/год.

Под его руководством осуществлены систематические исследования по синтезу ранее не описанных азометиновых соединений, используемых в качестве ускорителей вулканизации, стабилизаторов термоокислительного старения и промоторов адгезии, внедренных на ряде заводов Волжского региона.

Коллеги и ученики сердечно поздравляют Ивана Александровича с 75-летием и желают ему доброго здоровья и новых творческих успехов.

*Ректорат и коллектив
Волгоградского государственного технического университета.*