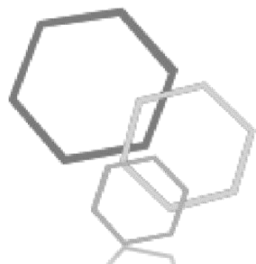


pISSN 2663-2934 (Print)

ISSN 2663-2942 (Online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Scientific journal

Volume 28, Issue 2-3, 2020

Published semiannually

Published since 1993

Dnipro
Oles Honchar Dnipro National University

Founder:
Oles Honchar Dnipro National University

Issue considered and recommended for publication by the decision of Academic Council of Oles Honchar Dnipro National University, protocol № 8 from 30.01.2020.

The journal publishes new research papers in the field of applied and theoretical chemistry dedicated to the synthesis of organic compounds, formation of polymeric compositions, analysis of different objects, development of technologies for producing plating, studying the mechanisms of chemical reactions, investigation of coordination compounds and some aspects of the history of science.

For professors, lecturers, researchers, post-graduate and graduate students of chemistry and chemical technology.

EDITOR-IN-CHIEF Professor **S. I. Okovytyy** DSc (Chem.)
EXECUTIVE SECRETARY **K. A. Plyasovskaya**, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

Prof. V. F. Vargalyuk, DSc (Chem.); Prof. A. B. Vishnikin, DSc (Chem.); Prof. O. V. Harchenko, DSc (Chem.); Prof. O. B. Velichenko, DSc (Chem.); Prof. V. K. Lukashev, DSc (Chem. Tech.), Prof. O. V. Chervakov, DSc (Chem. Tech.); Prof. K.M. Sukhyy, DSc (Chem. Tech.); Prof. Y. A. Vashchenko, DSc (Chem. Tech.); Doc. K. Y. Varlan, PhD (Chem. Tech.); Prof. E. A. Sporyagin, DSc (Chem. Tech.); Prof. V. I. Ovcharov, DSc (Chem. Tech.); Doc. N. V. Kondratyuk, PhD (Food tech.), Doc. T. M. Stepanova, PhD (Food tech.).

FOREIGN MEMBERS OF EDITORIAL BOARD:

Prof. J. Leszczynski (Jackson State University, USA); Prof. R. Paton (University of Oxford, UK); Dr. O. Zhurakovskiy (University of Bristol, UK); Prof. L. Gorb (Jackson State University, USA); Prof. L. Ye (Lund University, Sweden); Prof. J. A. Torres (University of Granada, Spain); Dr. O. Isaev (University of North Carolina at Chapel Hill, USA); Dr. Y. Pauku (University of Minnesota, USA); Dr. A. Arbuznikov (Technical University of Berlin, Federal Republic of Germany); Prof. B. Rasulev (North Dakota State University, USA)

Certificate of Registration
KB № 23401-13241PP from 24.05.2018

Publisher	Oles Honchar Dnipro National University
Address of founder	72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
	tel.: +38(056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Journal site	http://chemistry.dnu.dp.ua

Journal Title:

JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Volume 28, Issue 2–3, 2020

TABLE OF CONTENTS

ISSUE 2

History of science

- 113 Scientist, teacher, organizer (to the 70th anniversary of professor V. F. Vargalyuk)**
Valerij S. Kovalenko, Nadiia V. Stets

Organic chemistry

- 122 Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds based on 9,10-anthraquinone derivatives**
Vasyl I. Shupeniuk, Tetyana N. Taras, Oksana P. Sabadakh, Evgeny R. Luchkevich, Nikolay P. Matkivsky

Analytical chemistry

- 133 Use of chemical methods for collection and examination of handprints in examination of criminal offenses**
Ihor V. Pyrih, Vladimir M. Tertyshnyk, Olga L. Sokolenko, Alexander V. Sachko, Andriy B. Vishnikin

Physical and inorganic chemistry

- 142 Phase relations in the system ternary based on ceria, zirconia and ytterbia at 1500 °C**
Oksana A. Kornienko, Olena R. Andrievskaya Hanna K. Barshchevskaya
- 153 Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium**
Viktor F. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonsky

Chemical technology

- 161 Evaluation of gerodietetic product's for enteral nutrition protein value**
Dmytro P. Antiushko
- 168 Reducing the technogenic load on the environment due to the technical solution for the disposal of iron sulphate**
Hanna V. Barsukova, Marina Y. Savchenko-Pererva
- 177 Structure and corrosion-electrochemical properties of fe-based cast high-entropy alloys**
Volodymyr A. Polonsky, Valerii F. Bashev, Oleksandr I. Kushnerov
- 186 The environmental impact assessment of emission from space launches: the promising propellants components selection**
Olena S. Kositsyna, Mykola M. Dron', Vitaly V. Yemets
- 194 The quantum-chemical investigation of intermolecular interactions in complex systems «polyamide-silica gel»**
Andrey V. Tokar, Oleh S. Kabat

202 Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Zn$) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method

Liliya A. Frolova, Tatyana V. Hrydnieva

Electrochemistry

211 Surface properties of lead (IV) oxide

Tatiana V. Luk'yanenko, Nikolai V. Nikolenko, Larisa V. Dmitrikova, Anna S. Maslak, Alexander B. Velichenko

221 Alkaline electrolyte electrodeposition of Pb-Sn(TiO_x) alloy

Katerina A. Plyasovskaya, Oleg B. Girin, Viktor F. Vargalyuk

ISSUE 3

230 Professor Markov Victor Ivanovych. To the 85th anniversary

Physical and inorganic chemistry

231 Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu^{2+} -ions

Volodymyr A. Polonsky, Valerii F. Bashev, Oleksandr I. Kushnerov

Organic chemistry

242 Some reactions of N -{3-[(aryl-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamides

Svetlana A. Konovalova, Anatoly P. Avdeenko, Igor Yu. Yakymenko

251 Synthetic fulvic acids from tannin

Valentina A. Litvin, Roger Abi Njoh

Electrochemistry

260 The synthesis and photocatalytic properties of the cobalt-based composites with refractory metals

Tatiana O. Nenastina, Marina V. Ved', Mykola D. Sakhnenko, Valeria O. Proskurina, Vita V. Dacenko, Inna O. Lavrova

Chemical technology

269 Isolation of alfalfa seed trypsin inhibitor using affinity chromatography

Galyna V. Krusir, Valentina G. Zakharchuk, Elena V. Sevastyanova, Liudmyla N. Pylypenko, Sergey O. Moshtakov

278 Mathematical interpretation of dynamics of temperature change during drying of hot monodisperse layer of organic raw materials

Iryna O. Huzova, Volodymyr M. Atamanyuk

289 Development of technology for obtaining a mixed coagulant from the main waste of titanium production

Hanna V. Barsukova, Marina Y. Savchenko-Pererva

298 Research of technological properties of pigments in the system Fe-Al-Mg-O

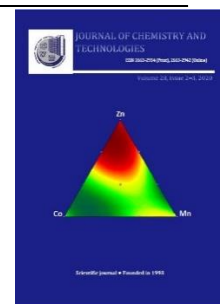
Liliya A. Frolova, Tetyana E. Butyrina, Alexander V. Zaichuk



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 378.4(477.63)(092)+54(477.63)(092)

SCIENTIST, TEACHER, ORGANIZER (to the 70th anniversary of Professor V. F. Vargalyuk)

Valerij S. Kovalenko, Nadiia V. Stets

*Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine
Received 19 August 2020; accepted 18 September 2020; available online 4 November 2020*

Abstract

The article is dedicated to the 70-years-old jubilee of a well-known electrochemistry scientist, Doctor of Chemical Sciences, professor V. F. Vargalyuk. The article reflects the main milestones of his life and career.

More than 50 years of Viktor Fedorovich's life are connected with the chemistry department of the Oles Honchar Dnipro National University, where he came as a student. He started his scientific activity as a student at the Department of Physical Chemistry under the guidance of a famous specialist in the field of electrochemistry prof. Yu. M. Loshkarev. Studying the interactions of surface-active complexing agents in practically important processes, V. F. Vargalyuk made a significant contribution to the development of the theory of the influence of these substances on the kinetics and mechanism of electrochemical reactions. For a long time he was in charge of the research laboratory of electrodeposition of metals, which is certified by the International Corrosion Council among the world's leading anti-corrosion research laboratories.

V. F. Vargalyuk's organizational activity as the dean of the chemical faculty of Oles Honchar Dnipro National University, who he has been for almost a quarter of a century, is revealed. Victor Fedorovich is able to respond to the challenges of time quickly and adequately and find the most optimal ways to develop the faculty.

The article also mentions the pedagogical achievements of V. F. Vargalyuk. He has developed and implemented in the educational process more than 20 various general and special courses in almost all sections of chemistry - inorganic, physical, colloidal, food, computer, and crystal chemistry.

Keywords: V. F. Vargalyuk, electrochemistry, surface-active complexing agents, protection of metals from corrosion, dean of the chemical faculty of DNU.

УЧЕНИЙ, ПЕДАГОГ, ОРГАНІЗАТОР (до 70-річчя професора В. Ф. Варгалюка)

Валерій С. Коваленко, Надія В. Стець

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Стаття до 70-річного ювілею відомого вченого-електрохіміка, доктора хімічних наук, професора В. Ф. Варгалюка. Висвітлено основні віхи його життєвого і творчого шляху, проаналізовано найважливіші результати теоретичних та прикладних досліджень в галузі впливу поверхнево-активних комплексоутворювачів на кінетику і механізм електродних реакцій, педагогічні здобутки. Розкрито організаційну діяльність В. Ф. Варгалюка, зокрема на посаді декана хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, на якій він перебуває майже чверть століття.

Ключові слова: В. Ф. Варгалюк, електрохімія, поверхнево-активні комплексоутворювачі, захист металів від корозії, декан хімічного факультету ДНУ.

*Corresponding author: Tel.: +380567768253; e-mail address: nvstets1962@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082012

УЧЕНИЙ, ПЕДАГОГ, ОРГАНИЗАТОР (к 70-летию профессора В. Ф. Варгальюка)

Валерий С. Коваленко, Надежда В. Стец

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

Статья к 70-летию юбилею известного ученого-электрохимика, доктора химических наук, профессора В. Ф. Варгальюка. Освещены основные вехи его жизненного и творческого пути, проанализированы важнейшие результаты теоретических и прикладных исследований в области влияния поверхностно-активных комплексообразователей на кинетику и механизм электродных реакций, педагогические достижения. Раскрыта организационная деятельность В. Ф. Варгальюка, в частности на должности декана химического факультета Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара, на которой он находится почти четверть века.

Ключевые слова: В. Ф. Варгальюк, электрохимия, поверхностно-активные комплексообразователи, защита металлов от коррозии, декан химического факультета ДНУ.

Вступ



Восени цього року виповнилось 70 років від дня народження відомого українського вченого, заслуженого діяча науки і техніки України, академіка Академії наук вищої школи України, декана хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся

Гончара (ДНУ), члена редколегії нашого журналу, доктора хімічних наук, професора В. Ф. Варгальюка. Незважаючи на багаторічну та багатогранну наукову, педагогічну та організаційну діяльність Віктора Федоровича, докладні публікації про нього практично відсутні. Є лише кілька коротких біографічних довідок та невеликий нарис. Запропонована стаття про життєвий та творчий шлях проф. В. Ф. Варгальюка, сподіваємось, хоча б деякою мірою заповнить цю прогалину. Понад 50 років життя Віктора Федоровича пов'язані з хімічним факультетом університету, куди він прийшов студентом, і вже більше 40 років викладає на ньому загальні і спеціальні курси майже з усіх розділів хімії.

Основні віхи біографії. Народився 11 вересня 1950 р. в смт. Андрушівці Житомирської області в сім'ї службовців [1, 2]. Віктор Федорович завжди з любов'ю і пошаною відносився до батьків, які були для нього (особливо батько) взірцем у житті. «Батько, – згадує він, – був демобілізованим бойовим офіцером, тому я зростав в атмосфері вимогливості і дисципліни. Це в житті дуже знадобилось» [3].

У 1967 р. закінчив середню школу із золотою медаллю. В школі захоплювався багатьма предметами, але найбільше – хімією. Віктор брав участь у багатьох (шкільних, районних, обласних, республіканських) олімпіадах з хімії. Як один із переможців республіканської хімічної олімпіади одержав запрошення вступати до Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту (ДХТІ), куди й подав документи [3]. Однак, навчання в цьому закладі не повністю влаштовувало творчого юнака, і після закінчення другого курсу він перевівся на хімічний факультет Дніпропетровського держуніверситету, який закінчив у 1972 р., одержавши спеціальність «хіміка, викладача хімії». З хімічним факультетом ДДУ і пов'язана вся наступна трудова і творча діяльність Віктора Федоровича.



The team of participants of the republican olympiad in chemistry of Zhytomyr region. (Dnepropetrovsk, 1965): first on the left – V. F. Vargalyuk

Команда учасників республіканської олімпіади з хімії від Житомирської обл. (Дніпропетровськ, 1965): перший ліворуч – В. Ф. Варгальюк

Пропрацювавши рік інженером науково-дослідного сектору кафедри фізичної та колоїдної

хімії, у 1973 р. вступив до аспірантури цієї кафедри. Тут під керівництвом відомого ученого-електрохіміка Ю. М. Лошкарьова виконав кандидатську дисертацію з електроосадження металів в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР), яку захистив достроково. Далі упродовж 1976–1992 рр. працював на кафедрі фізичної хімії (науковий співробітник, асистент, доцент). У 1981–1982 рр. стажувався в Брненському ім. Яна Ев. Пуркіне та Празькому Карловому університетах (Чехословаччина), в інституті полярної географії ім. Я. Гейровського (Прага), а в 1988–1989 рр. – в інституті електрохімії АН СРСР ім. О. Н. Фрумкина (Москва). Це дозволило йому організувати виконання важливих дослідницьких робіт в ДДУ на якісно новому рівні. Узагальнивши накопичений науковий матеріал з теорії і практики використання мікрокількостей поверхнево-активних комплексоутворювачів, В. Ф. Варгалюк на початку 1992 р. захистив докторську дисертацію.

Того ж року молодого доктора наук обирають завідувачем кафедри неорганічної хімії, на якій відчувався брак кадрів вищої кваліфікації. В 1995 р. отримав вчене звання професора [4; 5]. Наступного року Віктора Федоровича обирають деканом хімічного факультету. На цих посадах працював до 2005 р.; коли ж суміщення посади декана і завідувача кафедри було заборонено, посаду завідувача кафедри довелося залишити. З цього часу до сьогодні він працює деканом хімічного факультету.

За плідну багаторічну наукову та педагогічну працю в університеті здобув почесні відзнаки заслуженого діяча науки і техніки України (1998) та відмінника освіти України (2003), обраний академіком АН вищої школи України (2015), нагороджений знаком «За вірну службу ДНУ» [2; 4].

Основні напрямки наукової діяльності.

Експериментальні дослідження Віктор Варгалюк розпочав ще в студентські роки на кафедрі фізичної хімії. Перевівшись після закінчення другого курсу з хіміко-технологічного інституту на хімфак університету, він одразу ж звернувся до завідувача кафедри Ю. М. Лошкарьова. «Той займався, – згадує Віктор Федорович, – електрохімією, тим, що мене найбільше цікавило – поєднанням хімії і фізики, і електрики» [4]. Ю. М. Лошкарьов запропонував новому учневі вивчати вплив утворюваних в ході електродних реакцій комплексів металів на процес електроосадження. Цю тематику Віктор продовжував розвивати і під час навчання в аспірантурі. «Було цікаво працювати, результатів

нашої праці потребувало і виробництво» – згадує він [3].

Уже в 1976 р. В. Ф. Варгалюк захистив кандидатську дисертацію «Эффекты адсорбции комплексов при электровосстановлении ионов металлов». У дисертаційній роботі він дослідив процес електровідновлення йонів Купруму, Кадмію і Плюмбуму в присутності різних лігандів (йодид-іони, тіосечовина, фенілтіосечовина, унітіол та ін.), які суттєво впливають на швидкість електродних реакцій і можуть використовуватись як сповільнювачі або прискорювачі процесу електроосадження металів [6]. Було встановлено, зокрема, що взаємодія деполаризаторів з ПАР приводить до зміни природи адсорбованих і реагуючих частинок, і внаслідок цього – до зміни кінетики і механізму електродних реакцій.

Характерною особливістю електрохімічної школи проф. Ю. М. Лошкарьова було врахування впливу ПАР не лише на розряд іонів металу, а й на всі стадії досить складного процесу електроосадження – хімічні, дифузійні, кристалізаційні. Наукові інтереси В. Ф. Варгалюка зосереджувались переважно на вивченні хімічних стадій, які передують власне розряду металічних іонів.

Вивчаючи у подальшому механізм хімічної взаємодії ПАР з іонами реагентів у практично важливих електрохімічних процесах, він зробив суттєвий внесок у розвиток теорії їх дії на кінетику і механізм електродних реакцій.

У дослідженнях, виконаних зі своїми учнями та співробітниками (В. С. Іванко, О. А. Пикельний, В. А. Полонський, Н. В. Стець (Хорошавкіна), Л. В. Борщевич (Однорал), Л. В. Штеменко, Р. В. Мала) [6–11], ним на численних прикладах показана визначальна роль явищ хімічної взаємодії реагуючих іонів з дослідженими поверхнево-активними комплексоутворювачами (галогенід-іони, аніони дикарбонових кислот, дифосфат-іони, сульфід-іони та ін.) в ефектах прискорення та інгібування електровідновлення і електроокиснення йонів Купруму, Кадмію, Хрому.

На підставі результатів хронопотенціометричних вимірювань одержано кількісну інформацію про кінетику передуючих розряду стадій утворення поверхневих комплексів реагуючих іонів з ПАР у проміжних станах реакції [9].

В процесі виконання цих досліджень В. Ф. Варгалюком було вдосконалено низку електрохімічних методів. Так, йому вдалося математично обґрунтувати можливість використання двоступеневої хронокулонометрії для визначення адсорбції реагенту на амальгамах

і в подібних системах [10]. Розроблена нова модифікація волюмометричного методу, що дозволяє в автоматичному режимі за допомогою комп'ютера вимірювати парціальний струм складних електрохімічних процесів, які супроводжуються газовиділенням [11].

Результати теоретично-експериментальних досліджень, виконаних у другій половині 1970-х–1980-х роках, були узагальнені в докторській дисертації «Роль химических стадий в процессах электровосстановления и электроокисления ионов металлов в условиях адсорбции поверхностно-активных веществ».

Поряд із основною тематикою – дослідженнями дії ПАР на кінетику і механізм електрохімічних реакцій, він розвивав і інші важливі питання хімії та суміжних з нею наук. Це стосується, насамперед, електрохемічних реакцій похідних діпіридину [12]. Отримані ним результати дозволили свідомо підійти до вибору електроактивних речовин для таких оптоелектронних пристроїв, як швидкодіючі світлофільтри та індикаторні елементи засобів відображення інформації.

У 1990-ті роки діапазон наукових досліджень ученого став ще ширшим. Паралельно з вивченням впливу ПАР на електродні реакції та виявленням механізмів електровідновлення та електроокиснення [13] він займався дослідженнями властивостей динамічно нестійких металоксидних електрохімічних систем [14], долучався до досліджень з біонеорганічної хімії, зокрема до вивчення взаємодії біомолекул з важкими металами з метою зв'язування останніх в біологічно безпечні форми [15].

Серед наукових досліджень проф. В. Ф. Варгалока останніх років, виконаних спільно з В. А. Полонським, Н. В. Стець, Л. В. Борщевич, К. А. Плясовською, В. О. Середюком, О. С. Крамською (Стець), О. В. Демчишиною, В. В. Полтавець, відзначимо всебічне вивчення впливу ПАР та комплексують на механізм електровідновлення йонів Нікелю, Купруму, Кобальту, Хрому [16] та анодних процесів на оксидах Стануму та Мангану [17]. Досягненню високого рівня цих робіт сприяло використання комп'ютерного моделювання [18] та квантово-хімічних розрахунків, зокрема електронних переходів в аквакомплексах перехідних металів [19, 20]. Важливі теоретичні результати здобуто під час вивчення стадії зародження і розвитку полімерних кластерів в процесі електрокристалізації міді [21].

За даними виконаних досліджень В. Ф. Варгалоком на рівні винаходів розроблені

нові технології (наприклад, електроліти міднення) та електродні матеріали (стійкі до пасивації аноди для ванн твердого хромування, аноди підвищеної стійкості зі свинцю та його сплавів для використання в гідрометалургії) [22, 23]. Економічний ефект від впровадження цих розробок у виробництво склав у 1983–1990 рр. близько 300 тис. карбованців.



V. F. Vargalyuk will discuss the results of scientific studies with master students Y. Zamishlyanko (the winner of the All-Ukrainian competition of student robots from chemistry and E. Osokin (at the same time – a graduate student of the department) (2017)

В. Ф. Варгалоук обговорює результати наукових досліджень зі студентами-магістрами Я. Замішляєнко (переможця Всеукраїнського конкурсу студентських робіт з хімії та Є. Осокіним (зараз – аспірант кафедри) (2017)

Взагалі, орієнтація на практику є однією із визначальних рис наукової діяльності В. Ф. Варгалока. Наведемо лише два приклади.

До середини восьмидесятих років у Радянському Союзі існувала проблема нанесення захисного хромового покриття на великогабаритні металеві вироби. Машинобудівні підприємства країни змушені були здійснювати цю важливу операцію за кордоном, що потребувало значних витрат часу та валюти. Реалізації технології великогабаритного хромування на вітчизняних заводах перешкоджала відсутність анодних матеріалів, які б могли експлуатуватися в жорстких умовах і витримувати великі механічні, температурні та струмові навантаження. У 1983 р. до розробки таких анодів були залучені на конкурсній основі науковці Дніпропетровська – з хіміко-технологічного інституту та держуніверситету. Групу ДХТІ очолював професор, доктор хімічних наук Є. А. Калиновський. Керівництво університетською групою доручили молодому асистенту В. Ф. Варгалоку. Промислові випробування довели безсумнівну перевагу розробки вчених університету. Починаючи з 1986 р. розроблені Віктором Федоровичем аноди під торговою маркою АСЛ (їх виготовляли на

дослідно-експериментальному заводі ДДУ) поставлялись не лише на машинобудівні підприємства СРСР, а й за кордон [24].

Роботи з вивчення кінетики і механізму електроокиснення катіонів хрому(III) завершилися створенням ефективної з екологічної і економічної точок зору технології утилізації концентрованих хромовокислих розчинів [25].

Практично важливі його розробки захищені 14 авторськими свідоцтвами та патентами (всього ж він є автором та співавтором понад 400 друкованих праць). Ще за радянських часів Віктора Федоровича нагороджено почесною відзнакою «Винахідник СРСР». Час від часу його винахідницька жилка «виявляє» себе. Зовсім недавно, наприклад, він сконструював малогабаритний ефективний котел для обігрівання приміщень, про який двічі писала газета «Комсомольская правда в Украине» [26]. Модульна електроопалювальна установка, створена на основі електродних котлів, має низку суттєвих переваг – економічність, компактність, безпечність, надійність в експлуатації, екологічна чистота. Сьогодні вона масово виготовляється ТОВ «Дуко-технік» і встановлена на багатьох об'єктах, наприклад в Палаці дітей і юнацтва (м. Дніпро), сімейних гуртожитках (м. Сімферополь), готельних комплексах (м. Яремче) тощо.

Педагогічна робота. Науково-педагогічний стаж В. Ф. Варгалюка налічує понад 40 років. За цей час Віктор Федорович розробив і освоїв понад 20 різнопланових загальних і спеціальних курсів майже з усіх галузей хімічної науки: неорганічної, фізичної, колоїдної, харчової, комп'ютерної хімії, кристалохімії (в цьому мало хто з викладачів факультету може з ним позмагатися). Серед численних спеціальних курсів відзначимо такі – «Електрохімічна кінетика» (це, мабуть, його «головний» спецкурс, який він викладає з невеликою перервою понад 30 років), «Електрохімічні системи», «Корозія та методи захисту матеріалів і виробів», «Методи електрохімічних досліджень», «Комп'ютерне моделювання хімічних систем». Додамо до цього важливий пропедевтичний курс для першокурсників «Вступ до фаху», а також лекції різної тематики для широкої аудиторії, які він протягом тривалого часу читав в обласному відділенні товариства «Знання».

Всі, хто слухав лекції Віктора Федоровича, відзначають їх високий професіоналізм, широку загальнонаукову і хімічну ерудицію лектора, доступність викладу. Характерною їх рисою є

тісний зв'язок з життям – виробництвом, технікою, побутом.



A special course in electrochemical kinetics can be interesting, if you read prof. V. F. Vargalyuk

Спецкурс з електрохімічної кінетики може бути цікавим, коли його читає проф. В. Ф. Варгалюк

Значну увагу В. Ф. Варгалюк приділяє навчально-методичній роботі. Він є співавтором трьох навчальних посібників, які здобули гриф МОН України: «Нетрадиційний підхід до вивчення хімії елементів» (1995), «Хімія з основами загальної хімії» (2004), «Загальна хімія» (2010), чотирьох монографій науково-історичної тематики.

Організаційна діяльність. Коли Віктора Федоровича призначили завідувачем кафедри неорганічної хімії (1992 р.), остання переживала не найкращі часи. Досить швидко В. Ф. Варгалюк домігся омолодження колективу, запросив на кафедру своїх колишніх учнів Н. В. Стець, Л. В. Борщевич, В. А. Полонського. Поступово завідувачу вдалося поживавити і науково-дослідну, і навчально-методичну роботу кафедри [27].

Енергійний завідувач кафедри скоро став помітною фігурою на хімічному факультеті. І в 1996 р. його обирають деканом факультету. На цій відповідальній посаді Віктор Федорович працює і сьогодні, двадцять четвертий рік поспіль. Деканом його обирали сім разів, що є своєрідним рекордом.

Початок його деканства припав на нелегкі часи, пов'язані зі здобуттям Україною незалежності. Новому керманичу довелося докласти чималих зусиль, щоб провести факультетський корабель через усі рифи. Попри всі негаразди, факультет витримав нелегкі випробування і продовжував розвиватися.

Концепції розвитку освітньої галузі часто змінювались, і В. Ф. Варгалюку доводилось оперативно і адекватно реагувати на всі вимоги часу. Слід констатувати у зв'язку з цим, що у переважній більшості випадків це йому вдається. Під керівництвом нового декана проведено значну роботу щодо переведення навчального процесу на багатоступеневу систему освіти (бакалавр-спеціаліст-магістр), відкриття нових

спеціальностей і спеціалізацій, їх акредитації та ліцензування.

На початку XXI ст. в Дніпропетровському регіоні досить гостро почала відчуватися потреба у фахівцях з харчових виробництв. Враховуючи запити регіону, за ініціативи декана в 2004 р. на факультеті відкрили нову спеціальність «Технологія харчування» [28], яка виявилась привабливою для абітурієнтів. Для обслуговування нової спеціальності на факультеті було створено кафедру харчових технологій.



Dean V. F. Vargalyuk that head of the Department of food technologies, Doctor of the Pedagogical Sciences T. M. Derkach control the organization of laboratory (2005)

Декан В. Ф. Варгалюк та зав. кафедрою харчових технологій, докт. пед. наук Т. М. Деркач контролюють організацію лабораторних занять (2005)

Віктор Федорович завжди першорядну роль у навчальному процесі відводить викладачеві. «Я знаю дискусійне твердження, – говорить він, – що у сучасній системі освіти викладач буде не потрібний... На мій погляд, із системи освіти педагога не вилучити, незважаючи на розвиток техніки. Найбільша розкіш – це розкіш людського спілкування, тому в системі освіти викинути цю розкіш – абсолютно неправильно. Техніка завжди буде залишатись всього лише інструментом в руках людини» [29].

Багато років (з 1998 по 2015 рр.) В. Ф. Варгалюк очолював держбюджетну науково-дослідну лабораторію електроосадження металів, яка внесена до переліку провідних наукових установ світу з проблем корозії. Нині вона змінила назву і увійшла до складу науково-дослідного Інституту хімії та геології.

Під керівництвом Віктора Федоровича його учнями виконано і успішно захищено 12 кандидатських дисертацій.

Сьогодні провідними науковцями факультету за активної участі декана розвивається ряд перспективних напрямів теоретично-експериментальних досліджень, пов'язаних, зокрема, із квантово-хімічними розрахунками. Виконуються і прикладні розробки.

Велику увагу приділяє Віктор Федорович розширенню міжнародної співпраці хімічного факультету. Разом з проф. С. І. Оковитим ним було започатковано програму підготовки

докторів філософії в галузі хімії спільно з Джексонським університетом США.

Звернемо увагу і на таке. Деканові спільно із завідувачами кафедр вдалося створити на факультеті необхідні умови і стимули для виконання співробітниками докторських дисертаційних робіт. За час «правління» В. Ф. Варгалюка на хімічному факультеті було захищено 9 докторських дисертацій. Це майже стільки ж, скільки за увесь попередній період існування факультету.

Громадська активність. Протягом усього піввікового перебування в ДНУ В. Ф. Варгалюк брав активну участь у громадському житті факультету і університету, а в останні роки і в громадських організаціях в масштабі міста та країни. Обирався членом і головою профспілкового бюро хімічного факультету, головою Ради молодих учених факультету і членом цієї Ради ДДУ. В студентські роки був комсоргом курсу [3].

Тривалий час (1998–2016 рр.) входив до складу НМК з хімії, науково-методичної Ради МОН України. Був членом експертної ради з природничих та математичних наук при Акредитаційній комісії України (2012–2015 рр.). З 2016 р. – член Міжвідомчої науково-технічної ради з проблем корозії та протикорозійного захисту металів при Президії НАН України.

За сумлінну та плідну науково-педагогічну і організаційну діяльність неодноразово нагороджувався Почесними грамотами адміністрації ДНУ, Міністерства освіти і науки України (2002), Дніпропетровської облдержадміністрації (2010), Дніпропетровської обласної ради (2013), Подяками ректора, міського голови (2008) та Прем'єр-міністра України (2013). За вагомий особистий внесок у розвиток вітчизняної освіти відзначений у 2018 р. Грамотою Верховної ради України та нагрудним знаком.



The team of the Club of the cheerful and resourceful of the Faculty of Chemistry teachers on the stage of the Palace of Students of the DNU (2018)

Команда КВК викладачів хімічного факультету на сцені Палаца студентів ДНУ (2018)

Свої численні таланти вкупі з організаторськими здібностями та невгамовною енергією декан щорічно демонструє під час організації та проведення традиційних Днів хімфаку. Він уже четвертий десяток років незмінно виводить на сцену Палацу студентів у якості капітана команду КВК викладачів хімфаку.

Зауважимо у зв'язку з цим, що Віктор Федорович серед інших деканів відзначається, мабуть, найбільшою демократичністю у стосунках зі членами колективу (цю його рису відображено і у заголовку статті про нього у ювілейній збірці нарисів про співробітників університету [24]). Він намагається не обмежувати факультетське життя лише офіційними стосунками, а прагне «зблизити» викладачів і студентів, зробити життя хімфаку насиченим і цікавим, створити в колективі дружню, так би мовити, родинну атмосферу. І це йому значною мірою вдається. Студенти в соцмережах нерідко називають хімфак сімейним факультетом («ми – як одна сім'я»). Хочеться сподіватись, що оцей демократизм стосунків збережеться і за наступних деканів, стане доброю традицією факультету.



Chemical family. Photo in memory of members of the Student Council of the Faculty of Chemistry (2020)

Chemical family – хімічна сім'я. Фото на згадку зі членами студради хімічного факультету (2020)

Вкажемо на ще одну притаманну йому рису – мобільність, внутрішню потребу до постійного руху. Незважаючи на досить поважний вік, Віктор Федорович залишається таким же енергійним і підтягнутим, як і в молодості. Його життєве кредо було виписане великими літерами на стіні лабораторії, в якій напрацьовувався матеріал для кандидатської, а згодом і для докторської дисертації – VIA EST VITA! – «рух – це життя!».

Насамкінець кілька слів про особисте життя ювіляра. З Валею, майбутньою дружиною, він познайомився ще на студентській лаві – вони навчалися в одній групі. Вже майже 50 років Віктор Федорович та Валентина Миколаївна живуть, як кажуть, у мирі та злагоді. Виховали двох дітей – сина Дмитра (закінчив фізико-технічний факультет університету, працює в

сфері IT-технологій) та дочку Ірину (закінчила ДХТІ, працює ріелтером агентства нерухомості), дочекались онуків. Їх у них четверо.



Victor Fedorovich and Valentina Nikolaevna Vargalyuk (2018)

Віктор Федорович та Валентина Миколаївна Варгалюки (2018)

Bibliography

- [1] Особова справа В. Ф. Варгалюка / Архів ДНУ. – Оп. 1. – Спр. 6546; Оп. 4. – Спр. 415, 5045.
- [2] Варгалюк Віктор Федорович / Професори Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара: біобібліограф. довідн. – Д.: ЛІРА, 2018. – С. 48.
- [3] Варгалюк Віктор Федорович // Усна історія ДНУ. – Д.: ЛІРА, 2017. – Т. 2. – С. 111–134.
- [4] Варгалюк Віктор Федорович // Хімічний факультет Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Історія. Сьогодення. Випускники / Н. В. Стець, В. С. Коваленко, В. Ф. Варгалюк. – Д.: ЛІРА, 2018. – С. 27.
- [5] Варгалюк Віктор Федорович // Енциклопедія сучасної України. – К.: Ін-т енциклоп. дослідж. НАНУ, 2005. – Т. 4. – С. 77.
- [6] Лошкарєв Ю. М. О влиянии адсорбции органических веществ на кинетику и механизм электровосстановления комплексов металлов / Ю. М. Лошкарєв, В. Ф. Варгалюк, В. С. Иванко // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: тез. докл. Всесоюз. симпоз. – Тарту, 1978. – С. 135–138.
- [7] Варгалюк В. Ф. О механизме ускорения электровосстановления Cd^{2+} при адсорбции I^- , Br^- и тиомочевини / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарєв, В. С. Иванко // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, №12. – С. 1840–1842.
- [8] Варгалюк В. Ф. Использование двухимпульсного гальваностатического метода для исследования предшествующих разряду химических реакций в условиях адсорбции реагента / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарєв, А. Я. Пикельный // Там же. – 1981. – Т. 10, №10. – С. 1505–1510.
- [9] Loshkarev Yu. M. The mechanism of electrocatalytical reduction of metal ions including surface chemical reaction with adsorbing substances / Yu. M. Loshkarev, V. F. Vargalyuk // 32 Meeting of ISE. – Dubrovnik, Yugoslavia, 1981. – V. 1. – P. 353–355.
- [10] Варгалюк В. Ф. Хронокулометрическое определение адсорбции электроактивного реагента на амальгамах / В. Ф. Варгалюк, С. А. Каголовский, Ю. М. Лошкарєв // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, №10. – С. 1336–1340.

- [11] Варгалюк В. Ф. Исследование электродных процессов при электроокислении Cr(III) на свинце с применением новой модификации волноометрического метода/ В. Ф. Варгалюк, Н. В. Стец, Ю. М. Лошкарёв// Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, №2. – С. 146–150.
- [12] Варгалюк В. Ф. Исследование механизма разряда и сопутствующих химических реакций при электровосстановлении ди-н-гептил-4,4'-дипиридина/ В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарёв, Т. П. Старокожева и др.// Электрохимия. – 1979. – Т. 15, №12. – С. 1840–1842.
- [13] Борщевич Л. В. Кинетика электроокисления катионов Cr^{3+} на платиновом электроде / Л. В. Борщевич, В. Ф. Варгалюк, Н. В. Стец // Придніпр. наук. вісник. – 1996. – №5(6). – С. 37.
- [14] Варгалюк В. Ф. Теоретический анализ сложных электрохимических систем, характеризующихся динамической неустойчивостью/ В. Ф. Варгалюк, А. Б. Болотин// Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, №3. – С. 47–49.
- [15] Зегжда Г. Д. Смешаннометалльные комплексы хрома и цинка с цистеином / Г. Д. Зегжда, В. Ф. Варгалюк, О. Л. Далечук // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2000. – №4. – С. 74–77.
- [16] Варгалюк В. Ф. Вплив акрилової кислоти на електрокристалізацію міді із сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко та ін. // Там само. – 2009. – №5. – С. 35–38.
- [17] Варгалюк В. Ф. Анодные процессы в системе Sn/OH^- в области высоких анодных поляризации / В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовская, В. Н. Ковтун // Вопр. хим. и химтехнол. – 2007. – №4. – С. 106–109.
- [18] Варгалюк В. Ф. Моделирование реакций электровосстановления аквакомплексов некоторых d-металлов / В. Ф. Варгалюк, В. В. Прусенко // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2001. – №6. – С. 10–13.
- [19] Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження механізму розряду аквакомплексів Купруму /В. Ф. Варгалюк, О. С. Стець // Там само. – 2006. – №8. – С. 16–19.
- [20] Середюк В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электродных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №10. – С. 20–27.
- [21] Vargalyuk V. Copper Crystallization from Aqueous Solution. Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters/ V. Vargalyuk, V. Okovytyy, V. Polonsky, O. Kramka, A. Shchukin, J. Leszczynski// Journal of Cluster Science. – New York. – 2017.
- [22] Электролит меднения: А.с. 1250596: СССР, МКИЗ С25Д 3/38 /В. А. Полонский, В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарёв, Н. П. Багнокова, Л. Ю. Гнеденков, А. Б. Лившиц (СССР). – Опубл. в Б. И. , 1986, №30.
- [23] Способ повышения стойкости анодов из свинца и его сплавов: А.с. 1625056: СССР, МКИЗ С22С 11/06 / В. Ф. Варгалюк, В. Б. Елин, Н. В. Стец, Ю. М. Лошкарёв, Е. В. Елина (СССР). – Не подлежит публикации.
- [24] Біляцька В. Шляхетна людина й демократичний керівник (Варгалюк Віктор Федорович) / В. Біляцька // ... А найбільша гордість університету – його люди: нарис. – До 100-річчя Дніпр. нац. ун-ту ім. Олеся Гончара (1918-2018). – Д.: ЛІРА, 2018. – С. 26–28.
- [25] Варгалюк В. Ф. Утилизация концентрированных хромовокислых растворов / В. Ф. Варгалюк, В. Б. Елин, Н. В. Стец и др. // Тез. докл. конф. «Прогрессивные методы защиты металлов от коррозии». – Ижевск: НДНТП, 1989. – С. 61.
- [26] Гуляева О. В нашем городе разработали электрокотел эконом-класса /О. Гуляева // Комсомольская правда в Украине. – 2009. – 3 февраля.
- [27] Коваленко В. С. Історія хімічного факультету Дніпропетровського національного університету (наукові напрями, події, люди) /В. С. Коваленко, Ф. О. Чмиленко, В. Ф. Варгалюк. – Д.: Вид-во ДНУ, 2011. – 192 с.
- [28] Варгалюк В. Ф. Технологія харчування. Нова спеціальність на хімічному факультеті /В. Ф. Варгалюк// Дніпропетр. ун-т. – 2005. – 24 червня.
- [29] Кожемяка Віталій. Наука... виживання / Віталій Кожемяка // Горожанин. – 2018. – №3. – 25–31 января.

References

- [1] [Viktor Fedorovych Vargalyuk. Personal file]. Archive of DNU. F. 1, dec.1, file 6546; F. 1, dec.4, file 415, 5045 (in Ukrainian).
- [2] (2018) [Vargalyuk Viktor Fedorovych]. In Professors of Oles Honchar Dnipro National University: biobibliograph. reference book. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian). <https://lira.dp.ua/images/professori-dnu.pdf>.
- [3] Polyakov, N. V. & others. (Ed.). (2017) [Vargalyuk Victor Fedorovich] In Oral history of DNU. Vol.2. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian).
- [4] Stets, N. V., Kovalenko, V. S., Vargalyuk, V. F. (2018) [The Chemical Faculty of Oles Honchar Dnipro National University. History. The present. Graduates]. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian). http://repository.dnu.dp.ua:1100/?page=inner_material&id=11204.
- [5] Polyakov, N. V. (2005). Vargalyuk Victor Fedorovich. [In Encyclopedia of Modern Ukraine (V. 4, p. 77)]. Kiev, Ukrainian: Inst. Of Encyclopaedia. research. NASU (in Ukrainian). http://esu.com.ua/search_articles.php?id=33143.
- [6] Loshkarev, Yu. M., Vargalyuk, V. F., Ivanko, V. S. (1978). [On the influence of adsorption of organic substances on the kinetics and mechanism of electroreduction of metal complexes]. In Double layer and adsorption on solid electrodes: abstracts. (pp. 135–138). Tartu. USSR (in Russian).
- [7] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Ivanko, V. S. (1979). [On the mechanism of acceleration of electroreduction of Cd^{2+} during the adsorption of I, Br and thiourea]. *Electrochemistry*, 15(12), 1840–1842 (in Russian).
- [8] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Pikel'nyi A. Ya. (1981). [The use of a two-pulse galvanostatic method for the study of chemical reactions preceding the discharge under conditions of adsorption of the reagent]. *Electrochemistry*, 10(10), 1505–1510 (in Russian).
- [9] Loshkarev, Yu. M., Vargalyuk, V. F. (1981). [The mechanism of electrocatalytical reduction of metal ions inducing surface chemical reaction with adsorbing substances]. In 32 Meeting of ISE. – Dubrovnik, Yugoslavia.
- [10] Vargalyuk, V. F., Kagolovsky, S. A., Loshkarev, Yu. M. (1990). [Chronocoulometric determination of the adsorption of an electroactive reagent on amalgams]. *Electrochemistry*, 26(10), 1336–1340 (in Russian).
- [11] Vargalyuk, V. F., Stets, N. V., Loshkarev, Yu. M. (1990). [Research of electrode processes during electrooxidation of Cr (III) on lead using a new modification of the volumetric method]. *Ukr. chem. zhurn.*, 56(2), 146–150 (in Russian).

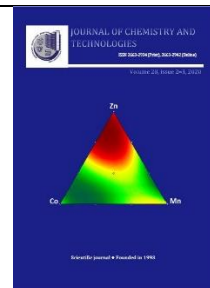
- [12] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Starokozheva, T. P. et al. (1979). [Study of the mechanism of the discharge and associated chemical reactions in the electroreduction of di-n-heptyl-4,4'-dipyridine]. *Electrochemistry*, 15(12), 1840–1842 (in Russian).
- [13] Borshchevich, L. V., Vargalyuk, V. F., Stets, N. V. (1996). [Kinetics of electrooxidation of Cr^{3+} -cations on a platinum electrode]. *Pridnpr. sciences. Visnik*, 5(6), 37 (in Russian).
- [14] Vargalyuk, V. F., Bolotin A. V. (2005). [Theoretical analysis of complex electrochemical systems characterized by dynamic instability]. *Ukr. chem. zhurn.*, 71(3), 47–49 (in Russian).
- [15] Zegzhda G. D., Vargalyuk, V. F., Dalechuk, O. L. (2000). [Mixed metal complexes of chromium and zinc with cysteine]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (4), 74–77 (in Russian).
- [16] Vargalyuk, V. F., Polonskiy, V. A., Orlenko, O. S. et al. (2009). [Acrylic acid infusion on electrocrystallization from sulphate acids]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (5), 35–38 (in Ukrainian).
- [17] Vargalyuk, V. F., Plyasovskaya, E. A., Kovtun, V. N. (2007). [Anode Processes in the Sn/OH^- System in the Region of High Anode Polarizations]. *Quest. chem. and chemical technology*, (4), 106–109 (in Russian).
- [18] Vargalyuk, V. F., Prusenko, V. V. (2001). [Modeling of reactions of electrical reduction of aquacomplexes of some d-metals]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (6), 10–13 (in Russian).
- [19] Vargalyuk, V. F. Stets, O. S. (2006). [Quantum-chemical study of the discharge mechanism of aquarium complexes of Copper]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (8), 16–19 (in Ukrainian).
- [20] Serebyuk, V. A., Vargalyuk, V. F. (2008). [Estimation of reliability of quantum chemical calculations of electrode transitions in aquacomplexes of transition metals]. *Electrochemistry*, 44(10). 20–27 (in Russian).
- [21] Vargaljuk, V., Okovytyy, S., Polonskyy, V., Kramka, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). [Copper Crystallization from Aqueous Solution. Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters]. *Journal of Cluster Science*, 28, 2517–2528. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10876-017-1239-4>.
- [22] Polonsky, V. A., Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Bagnyukova, N. P., Gnedenkov, L. Yu., Livshits, A. B. (1986). *USSR A.s. No 1250596*. USSR. <https://patents.su/5-1250596-ehlektrolit-medneniya.html>.
- [23] Vargalyuk, V. F., Elin, V. B., Stets, N. V., Loshkarev, Yu. M., Elina E. V. *USSR A.s. 1625056*. USSR.
- [24] Bilyatska, V. (2018). [Noble man and democratic leader (Vargalyuk Victor Fedorovich)]. In *And the greatest pride of the university is its people: essays. To the 100th anniversary of the Oles Honchar Dnipro National University (1918-2018)*. Dnipro, Ukraine: LIRA, (pp. 26–28) (in Ukrainian).
- [25] Vargalyuk, V. F., Elin, V. B., Stets, N. V. et al. (1989). [Utilization of concentrated chromic acid solutions]. In *Advanced methods of protecting metals from corrosion*. Izhevsk, USSR: NDNTF (in Russian).
- [26] Gulyaeva, O. (2009). [In our city developed an electric boiler economy class]. *Komsomolskaya Pravda in Ukraine*, February 3 (in Russian).
- [27] Kovalenko, V. S., Chmilenko, F. O., & Vargalyuk, V. F. (2011). [*The history of Chemical Faculty of Dnipropetrovsk National University (scientific directions, events and people)*]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Vyd-vo DNU (in Ukrainian).
- [28] Vargalyuk, V. F. (2005). [Food technology. A new specialty at the Faculty of Chemistry]. *Dnipropetrovsk University*, June 24 (in Ukrainian).
- [29] Kozhemyaka Vitaly. (2018). [Science ... survival]. *Citizen*, No.3, January 25–31.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.673

SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON 9,10-ANTHRAQUINONE DERIVATIVES

Vasyl I. Shupeniuk, Tetyana N. Taras, Oksana P. Sabadakh, Evgeny R. Luchkevich, Nikolay P. Matkivsky

Precarpathian National University. V. Stefanyk, st. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Received 17 August 2020; accepted 23 September 2020; available online 4 November 2020

Abstract

A simple glance at FDA databases reveals the structural significance of nitrogen-based heterocycles in the drug design and engineering of pharmaceuticals, with nearly 60 % of unique small-molecule drugs containing a nitrogen heterocycle. Many heterocyclic scaffolds can be considered as privilege structures. According to statistics, more than 85 % of all biologically-active chemical entities contain a heterocycle. The application of anthraquinone heterocycles provides a useful tool for modification of solubility, lipophilicity, polarity, and hydrogen bonding capacity of biologically active agents, which results in the optimization of the ADME/Tox properties of drugs or drug candidates. The review is devoted to the synthesis of heterocyclic compounds, derivatives of anthraquinone, obtained by reactions of nucleophilic substitution, diazotization, cycloaddition, isomerization and rearrangement, published over the past 20 years. Aminoanthraquinones and their diazo derivatives were most often used as starting materials for the production of nitrogen-containing heterocycles based on anthraquinone. The collected material shows that the the structure dynamics involved in anthraquinone nitrogen-based heterocycles, alongside with fundamental aspects such as ring size and aromaticity, translates into a vast array of chemical structures by which their molecular mechanisms of action can vary significantly.

Keywords: triazene; heterocyclization; nucleophilic substitution; condensation; cycloaddition; 9,10-anthraquinones.

СИНТЕЗ АЗОТОВІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ 9,10-АНТРАХІНОНУ

Василь І. Шупенюк, Тетяна М. Тарас, Оксана П. Сабадах, Євген Р. Лучкевич, Микола П. Матківський

Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Анотація

Простий огляд баз даних FDA показує структурну значимість гетероциклів на основі азоту у синтезі лікарських препаратів, оскільки майже 60 % унікальних маломолекулярних препаратів містять гетероцикл азоту. Згідно статистичних даних, понад 85 % усіх біологічно активних хімічних речовин містять гетероцикл. Огляд присвячений синтезу гетероциклічних сполук, похідних антрахінону, отриманих реакціями нуклеофільного заміщення, діазотування, циклоприсєднання, ізомеризації і перегруповання, опублікованих в останні 20 років. Як вихідні речовини для отримання азотовісних гетероциклів на основі антрахінону найчастіше використовувались аміноантрахінони, та їх діазо похідні.

Ключові слова: триазени; гетероциклізація; нуклеофільне заміщення; конденсація; циклоприсєднання; 9,10-антрахінони.

**Corresponding author: tel.: (068)882-99-16; e-mail: vasyi.shupeniuk@pnu.edu.ua*

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082013

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-АНТРАХИНОНА

Василий И. Шупенюк, Тетяна Н. Тарас, Оксана П. Сабадах, Евгений Р. Лучкевич,
Николай П. Маткивский

Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина

Аннотация

Аналитический обзор базы данных FDA показывает структурное значение гетероциклов на основе азота в разработке лекарств и разработке фармацевтических препаратов, при этом почти 60 % уникальных низкомолекулярных препаратов содержат гетероцикл азота. Многие гетероциклические каркасы можно рассматривать как привилегированные структуры. По статистике, более 85 % всех биологически активных химических соединений содержат гетероцикл. Обзор посвящен синтезу гетероциклических соединений, производных антрахинона, полученных реакциями нуклеофильного замещения, диазотирования, циклоприсоединения, изомеризации и перегруппировок, опубликованных за последние 20 лет. Как исходные вещества для получения азотсодержащих гетероциклов на основе антрахинона чаще всего использовались аминокантрахиноны, и их диазопроизводные.

Ключевые слова: триазены; гетероциклизация; нуклеофильное замещение; конденсация; циклоприсоединение; 9,10-антрахиноны.

Введение

Изначально антрахиноны были исторически важными натуральными красителями. Позже было установлено, что трициклическая плоская кольцевая система антрахинонов проявляет довольно широкий спектр важных фармацевтических свойств (Рис. 1) [1]. В настоящее время они интенсивно изучаются в терапевтических целях как средство против COVID-19 и новых коронавирусов 3CLpro, PLpro [2; 3].

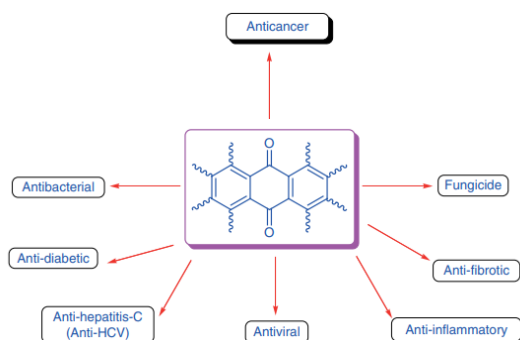


Fig. 1. Therapeutic use of anthraquinone derivatives
Рис. 1. Терапевтическое применение производных антрахинона

Обзор литературы указывает на то, что на базе антрахиноновых производных синтезировано и исследовано ограниченное количество азотсодержащих гетероциклических производных. С учетом их относительной доступности развитие этого направления оказывается перспективным.

Получение гетероциклов на основе производных аминокантрахинона. Аминокантрахиноны важны как промежуточные соединения для синтеза новых азотсодержащих гетероциклических

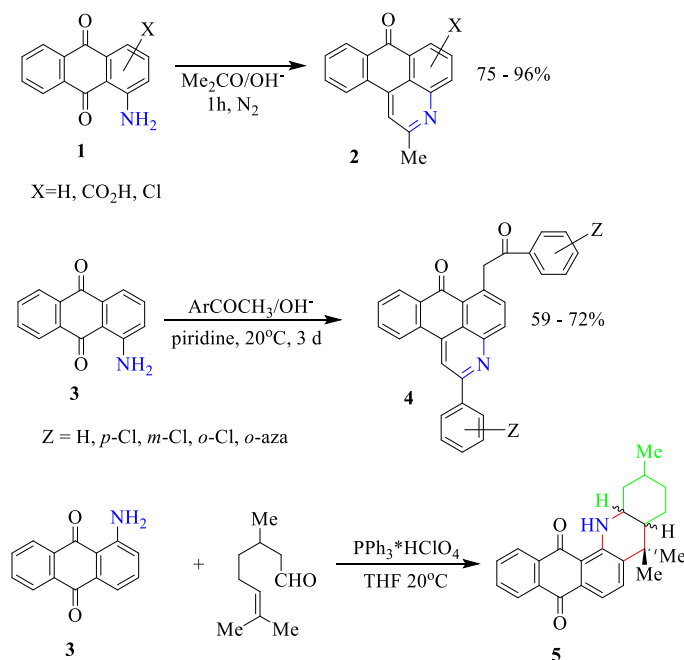
систем. 9,10-антрахиноновые структуры с гетероциклическими конденсированными кольцами выступают важными компонентами многих пигментов, а также дисперсных и кубовых красителей [4–6].

Реакция производных аминокантрахинона **1** с ацетоном в щелочном водном растворе позволяла получить замещенные 2-метил-7Н-дибензо[*f,i*]изохинолин-7-оны **2** (схема 1) [7]. Реакция ацетофенонов (Н, *o*-, *m*-, *p*-Cl, *o*-аза) с аминокантрахиноном **3** в пиридине в присутствии гидроксида натрия приводила к образованию 6-(арилкарбонил)метил-2-арил-7Н-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-7-онов **4** [8].

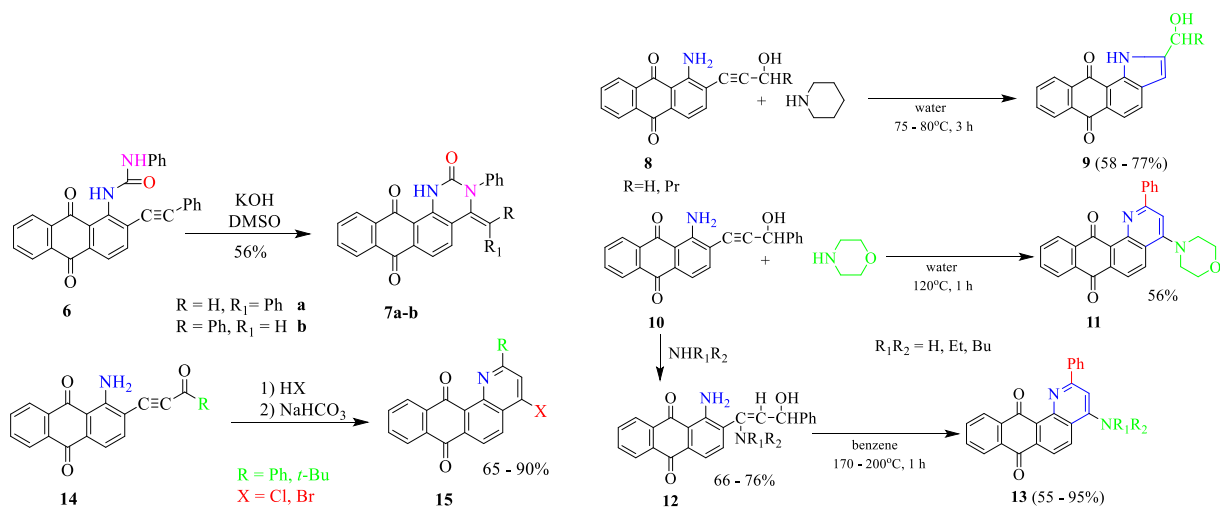
Ацелирование и дальнейшее замыкание кольца может быть проведено путем нагревания аминокантрахинона **3** с ацетангидридом в присутствии ацетатов щелочных металлов [9]. Использование 3,7-диметил-6-октеналя или *O*-замещенных салициловых альдегидов при наличии катализатора трифенилфосфоний перхлората (20% моль) приводит к производному акридина **5** (схема 1) [10].

Внутримолекулярная реакция присоединения с участием фрагмента мочевины и *орто*-алкильных групп в соединениях **6** протекала путем 6-*exo-dig* циклизации с получением смеси *E*- и *Z*-нафтохиназолинов **7** (*E*:*Z* = 7:2) (схема 2) [11]. Нагревание 1-амино-2-(3-гидроксиалкил-1-ил)-9,10-антрахинонов **8** с пиперидином позволило провести циклизацию с образованием 2-(1-гидроксиалкил)нафто[2,3-*g*]индол-6,11-дионов **9**. А 1-амино-2-(3-гидрокси-3-фенилпропил)-9,10-антрахинон **10** (который при наличии фенильной группы превращается в **11**) реагирует с первичными

и вторичными аминами, что дает соответствующие 1-амино-2-(1-амино-2-бензолвинил)-9,10-антрахиноны **12**, которые циклизируют в 4-диалкил или 4-алкиламино-2-фенилнафто[2,3-*h*]хинолин-7,12-дионы **13** с выходом 55 - 95 % (схема 2) [12].



Scheme 1. Obtaining heterocycles based on aminoanthraquinone
Схема 1. Получение гетероциклов на основе аминокантрахинона



Scheme 2. Obtaining heterocycles by C≡C-bond addition
Схема 2. Получение гетероциклов присоединениями по C≡C-связи

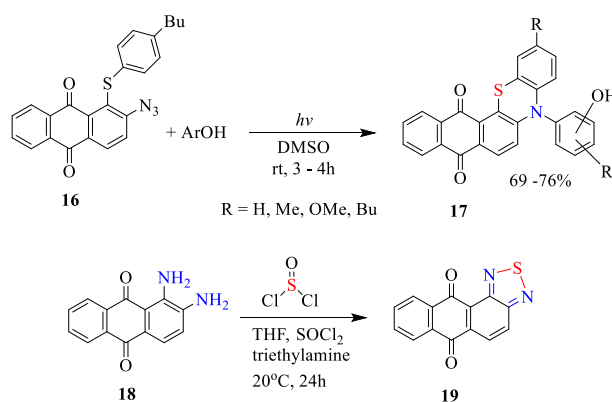
Вышеупомянутые реакции представляют собой примеры внутримолекулярного нуклеофильного присоединения по -C≡C-связи, что позволяет получить азотсодержащие гетероциклы. Другие важные внутримолекулярные электрофильные заместители вицинальных функционализированных этиниларенов (гетаренов) также часто используются для целевого синтеза аннелированных гетероциклов, некоторые из них проявляют биологическую активность [13]. Например,

циклизация *vic*-аминоалкинилантрахинонов **14** привела к аннелированию пиридинового кольца с получением соединения **15** (схема 2) [14].

Гетероциклические серо- и азотсодержащие производные хинонов привлекают внимание химиков-синтетиков из-за возможности их применения в различных сферах. Они используются как красители в носителях для записи, хранения и повторного воспроизведения информации [15]. Фотолиз 1-арилтио-2-азидоантрахинона

16 в ДМСО в присутствии фенолов приводил к образованию 5*H*-нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионов **17**, в которых атом азота ковалентно связан с фенильным кольцом введенного фенола (схема 3) [16].

Синтезированный антра[1,2-*c*][1,2,5]-тиадиазол-6,11-дион **19** (с 1,2-диаминоантрахинона **18**), проявляет противоканцерогенную активность [17].

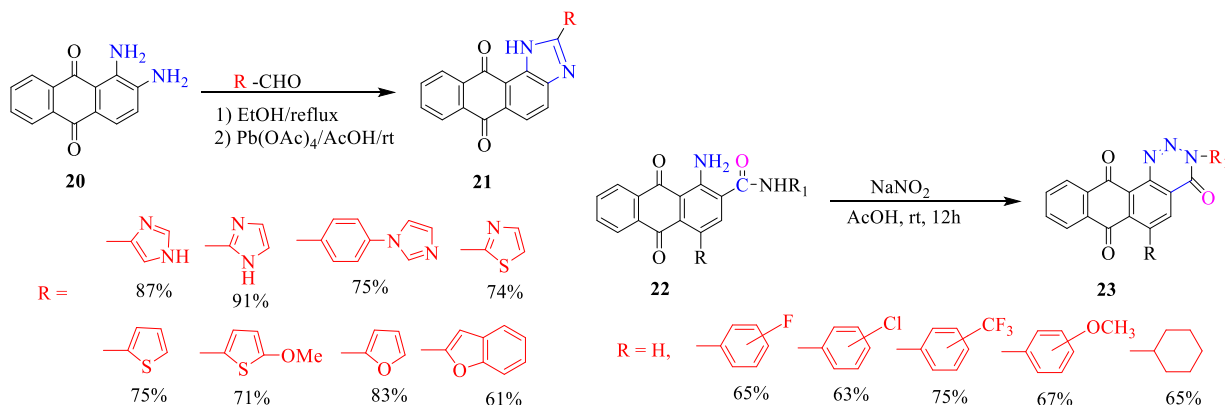


Scheme 3. Obtaining sulfur and nitrogen-containing heterocycles
Схема 3. Получение серо- и азотсодержащих гетероциклов

Синтезированы новые рецепторы на основе имидазо-антрахиноновой системы, содержащей гетероциклы тиазола, (бензо)фурана, тиофена и имидазола в положении 2. Гетероциклические альдегиды и 1,2-диаминоантрахинон **20** нагревали в течение 12 ч в этаноле при кипячении с использованием муравьиной кислоты в качестве катализатора для получения соответствующих иминов. Впоследствии эти промежуточные соединения циклизировали в имидазо-антрахиноны **21** в присутствии тетраацетата свинца в уксусной кислоте при

комнатной температуре (схема 4). Перекристаллизация неочищенных продуктов из диэтилового эфира/хлороформа дала хорошие выходы 61 – 91 % [18].

Целевые соединения **23** были синтезированы с помощью реакции внутримолекулярной циклизации амидов **22**, образующейся *in situ* в уксусной кислоте при комнатной температуре с выходами 63–75 % (схема 4). Следует отметить, что использование *t*-BuONO в качестве диазотирующего агента в реакциях при 20–65 °C дала низкую конверсию амидов **22** [19].

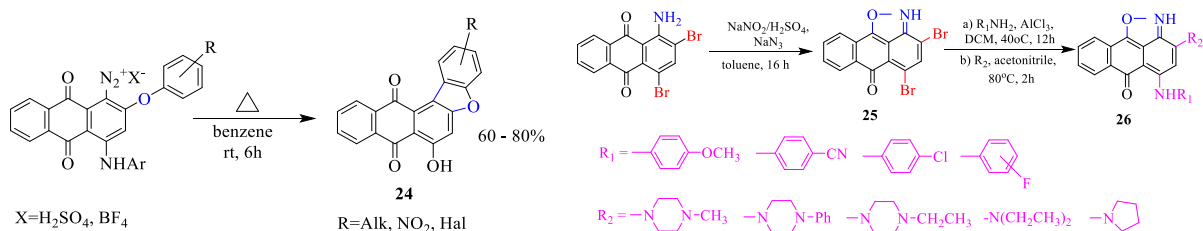


Scheme 4. Preparation of heterocycles using aldehydes
Схема 4. Получение гетероциклов с помощью альдегидов

Синтез гетероциклических соединений реакцией диазотирования. В литературе приведено относительно небольшое количество работ по получению конденсированных производных 9,10-антрахинона с использованием реакций диазотирования. В частности, описан способ получения фурановых производных в

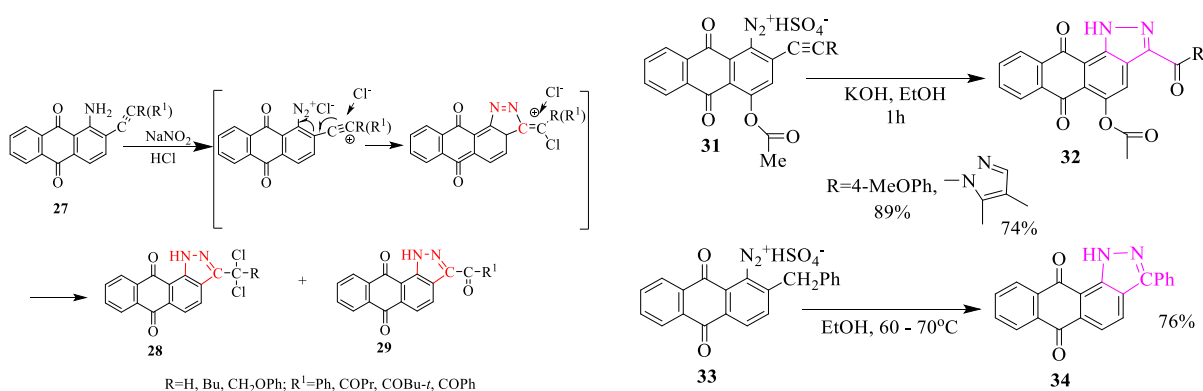
положениях 1 и 2 – 7-гидроксиантра[2,1-*b*]бензо[*d*]фуран-8,13-дионов **24** с выходами 60-80 % [20]. Синтез 3,5-дигидро-6*H*-антра[1,9-*cd*]изоксазол-6-она **25** совершенно с помощью реакции диазотирования (схема 5). Полученный продукт **25** был модифицирован различными ароматическими аминами, полученные производные **26** проявляли

противораковую активность [21].



Scheme 5. Obtaining heterocycles by diazotization
Схема 5. Получение гетероциклов с помощью диазотирования

Л. Феденко и соавторы изучили циклизации вицинальных алкинилзамещенных диазониевых солей 9,10-антрахинона **27**, и на основе экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов предложили механизм данной гетероциклизации (схема 6) [22]. Циклизация 2-алкинил-9,10-антрахинон-1-диазоний хлорида **27** не приводит к образованию шестичленного цикла, а дает пиразольный цикл. В зависимости от алкинильных заместителей продуктами реакции являются 1,1-дихлороалкил-1H-нафтол[2,3-*g*]индазол-дионы **28** или ацил-1H-нафтол[2,3-*g*] индазолдионы **29**.



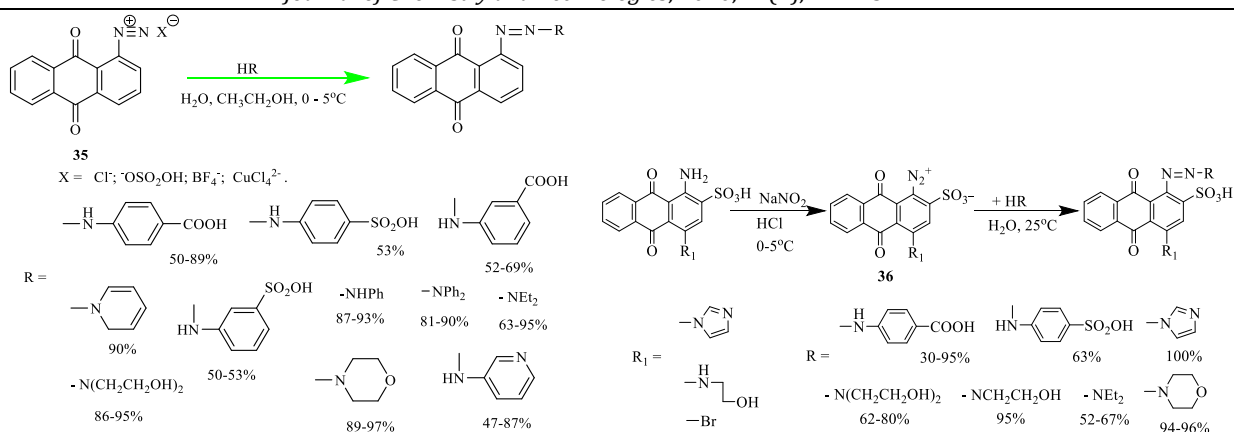
Scheme 6. Preparation of heterocycles by diazotization and addition at the C≡C bond
Схема 6. Получение гетероциклов с помощью диазотирования и присоединения по C≡C-связи

Синтез и реакции циклоприсоединения триазенов. Триазены на основе 9,10-антрахинона выступают удобными промежуточными продуктами для синтеза новых гетероциклических соединений. Их обычно синтезируют реакциями диазотирования и N-азосочетания диазопроизводных антрахинонов **35–36** с аминами (схема 7) [24–26].

Химия триазенов демонстрирует тенденцию к образованию новых

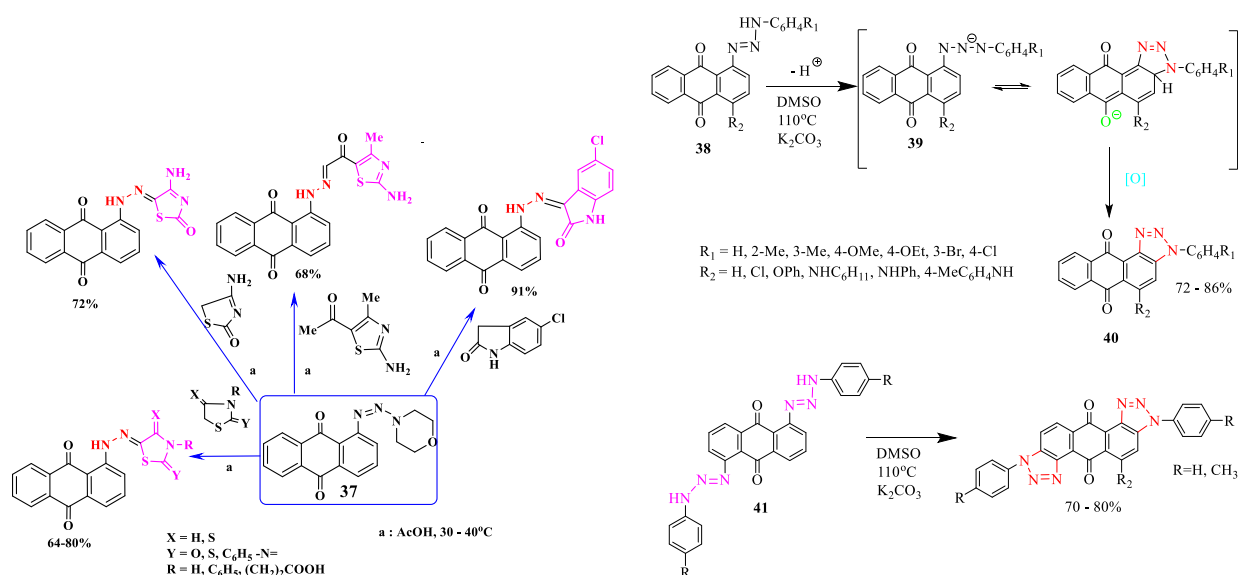
А. Степанов с сотрудниками развили это направление и исследовали влияние заместителей в алкинильном и антрахиноновом фрагментах на образование пятичленных циклов [23]. В частности, ими установлено, что электрофильные экзоциклизации с образованием пиразолов **32** с выходами 74–89 % наблюдаются при комбинации донорных заместителей в арилалкинильном фрагменте и ацетильной группы в положении 4 соединения **31** (схема 6). В случае 1-амино-2-бензилантрацендиона **33** при нагревании в этаноле имеет место образование 3-фенил-6,11-дигидроантра[2,1-*d*]пиразол-6,11-диона **34** с выходом 76 %.

гетероциклов при разных условиях. Несмотря на то, что они иногда выступают как промежуточные продукты, триазены довольно часто используются как исходные материалы для гетероциклов, которые недоступны для синтеза другими методами. Было установлено, что морфолинотриазенантрахинон **37** взаимодействует с соединениями с активной метиленовой группой с замещением аминфрагмента триазена на остаток СН-кислот (схема 8) [27].



При нагревании триазенов 9,10-антрахинона **38** в ДМСО в присутствии карбоната калия происходит внутримолекулярное ароматическое нуклеофильное замещение с образованием нуклеофильного интермедиата **39** и

циклизацией в соответствующие 3-арилантра[1,2-*d*]триазол-6,11-дионы **40** (схема 8). Аналогичная картина имеет место и для бис(арилтриазено)-9,10-антрахинонов **41** [28].



При исследовании морфологии наноразмерных пленок триазенов антрахинонового ряда было выявлено глобулярное микрообразование гетероциклической антрахиноновой макромолекулы **42** (рис. 2) как следствие образования сопряжения с подложкой Si/SiO₂ [29].

Синтез гетероциклических соединений реакцией нуклеофильного замещения. Реакцией нуклеофильного замещения брома в молекулу антрахинона можно ввести ароматические азотсодержащие гетероциклы. Конденсацией бромаминовой кислоты **43** с гетероароматическими аминами, такими как

2-аминопиридин (b), имидазол (a), 1,2,4-триазол (c), получали 4-замещенные производные 9,10-антрахинона **44a-c**, которые диазотировали и сочетали с различными нафталиновыми кислотами.

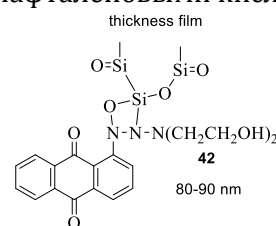
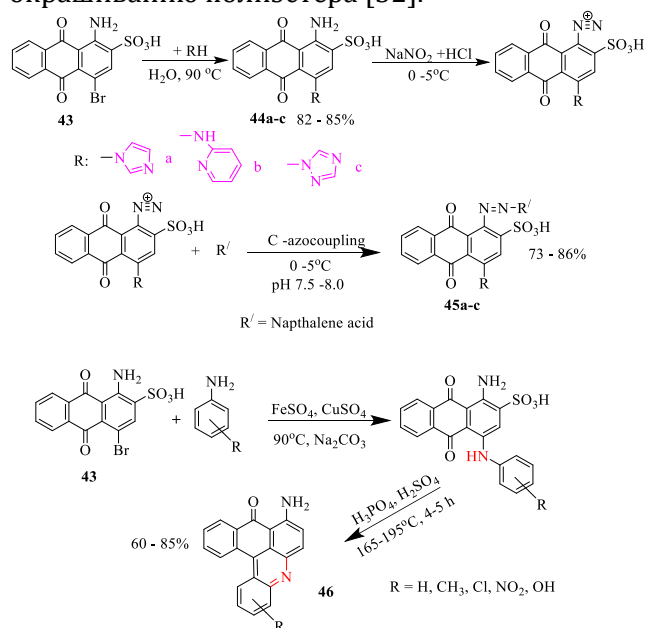


Fig. 2. Formation of a heterocyclic compound on Si/SiO₂ films.

Рис. 2. Образование гетероциклического соединения на пленках Si/SiO₂.

Выходы продуктов С-азосочетания **45a-c** составляли 78–86 % (схема 9). Полученные красители проявляли противобактериальную активность [30–31]. Равал (A. Raval) и Чаухан (B. Chauhan) синтезировали дисперсные красители - производные 8-аминокерамидона **46** конденсацией бромаминовой кислоты **43** с различными ариламинами с последующим десульфированием и циклизацией в смеси концентрированных сульфатной и ортофосфатной кислот (схема 9). Продукты (красители) проявляли способность к окрашиванию полиэстера [32].



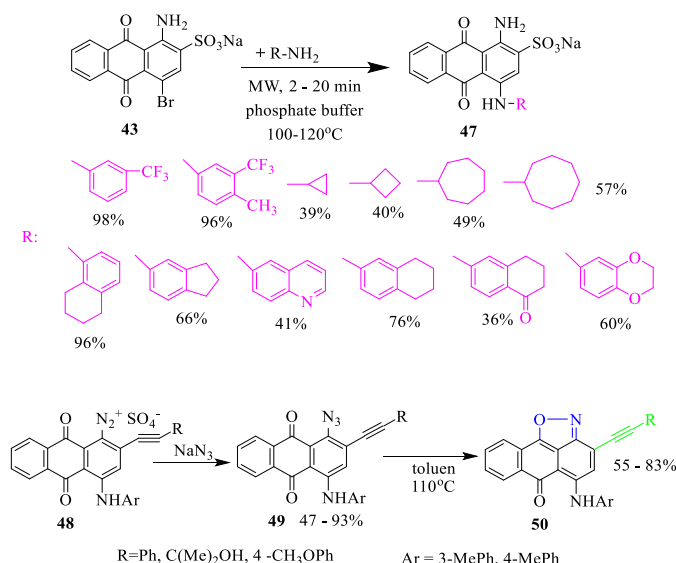
Scheme 9. Preparation of heterocycles by nucleophilic substitution reaction

Схема 9. Получение гетероциклов реакцией нуклеофильного замещения

Эффективным методом увеличения скорости реакции нуклеофильного

замещения является фотоаминирование. Но следует заметить, что фотоаминирование бромаминовой кислоты ароматическими аминопроизводными не приводило к образованию ожидаемых продуктов [33]. Описанную ранее проблему синтеза гетероциклических соединений удалось решить благодаря использованию микроволнового излучения (μW) [34]. В ряде исследований было показано, что облучение в микроволновом диапазоне отменяет необходимость в длительном нагревании и обычно увеличивает скорость химической реакции, часто повышает выход основного продукта реакции. Ученые объяснили это каталитическим действием микроволнового излучения на формирование связей карбон-карбон, а также карбон-гетероатом [35].

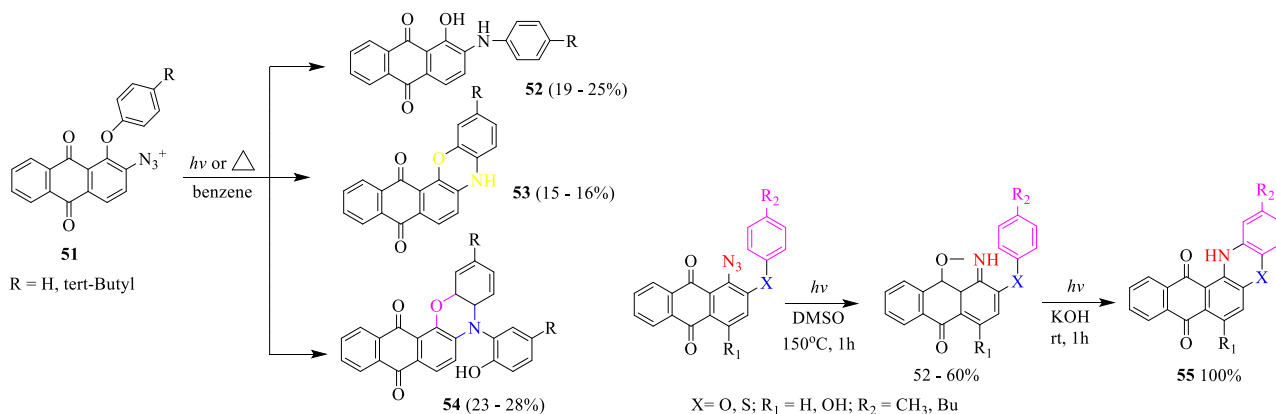
С использованием микроволнового излучения (μW) был синтезирован целый ряд производных amino-9,10-антрахинона **47**, которые содержат различные циклоалкильные фрагменты, гидрофобные заместители с трифторметильными группами и производные хинолина (схема 10) [36]. Стабилизация соли диазония **48** происходит благодаря наличию в 4-м положении 9,10-антрахинона донорных заместителей (NHA_r), которые замедляют электрофильную циклизацию алкинильного фрагмента в положении 2. Данный эффект авторы использовали, чтобы осуществить замену диазогруппы на азидную **49**, и в дальнейшем использовали ее для формирования изоксазольного кольца **50** с выходами 55–83 % и сохранением алкинильного фрагмента в положении 2 [23].



Scheme 10. Cyclization of 4-substituted anthraquinones
Схема 10. Циклизация 4-замещенных антрахинонов

Другие реакции. Фотолиз 1-арилокси-2-азидоантрахинонов **51** в бензоле приводит к образованию 1-гидрокси-2-ариламиноантрахинона **52** и двух 5*H*-нафто[2,3-*c*] феноксазин-8,13-дионов **53-54** (схема 11). Термолиз продукта **51** почти количественно дает продукт **53** (90%) и примеси **52**. С другой

стороны, термолиз продукта **51** в присутствии фенола дает основной продукт феноксазин **54** [37]. В присутствии арилокси- или арилтио-групп в позиции 4 приводили к фотохимическому превращению в соответствующие феноксазины и фенотиазины **55** [38].

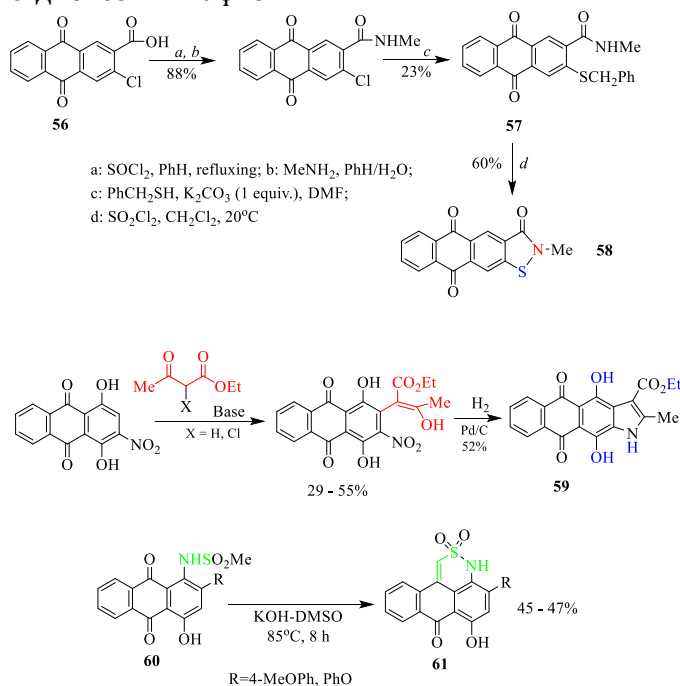


Scheme 11. Obtaining phenoxazines

Схема 11. Получение феноксазинов

2-Метилтетрагидроантра[2,3-*d*]изотиазол-3,5,10-трион **58** синтезирован реакцией 3-хлор-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-карбоксиамида **56** с алкантиолом и последующей циклизацией алкантиоламида **57** в изотиазолин при воздействии SO₂Cl₂ (схема 12) [39]. Разработана двустадийная схема синтеза этилового эфира 4,11-дигидрокси-2-метил-5,10-диоксо-1*H*-нафто

[2,3-*f*]индол-3-карбоновой кислоты **59**, основанная на реакции викариозного замещения водорода с последующей внутримолекулярной восстановительной гетероциклизацией [40]. Было обнаружено, что сульфаниламиды **60** в системе DMSO - KOH превращаются в султамы **61** с выходами 45-47 % (схема 12) [41].



Scheme 12. Preparation of heterocycles by various methods
Схема 12. Получение гетероциклов различными способами

Выводы

В данном обзоре были рассмотрены новые гетероциклизации антрахиноновых механизмы и условия реакций производных, которые позволяют получать

конденсированные азотсодержащие гетеросистемы.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой химии Annai College of Arts and Science, Kumbakonam, India Dr. A. Napolraj за приглашение на международный вебинар при участии Шупенюка В.И. с докладом: "Synthesis of Biologically Active Compounds Based on Nitrogen Heterosystem" на основе которого сформирован обзор.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (Проект № 0119U103131).

Bibliography

- [1] A fruitful decade from 2005 to 2014 for anthraquinone patents / H. Hussain, A. Al-Harrasi, A. Al-Rawahi [et al.] // Expert Opinion on Therapeutic Patents. – 2015. – Vol. 25, N 9. – P. 1053–1064.
- [2] Malik E. Anthraquinones As Pharmacological Tools and Drugs / E. Malik, C. Muller // Medicinal research reviews. – 2016. – Vol. 36, N 4. – P. 705–748.
- [3] Anthraquinone Derivatives as an Immune Booster and their Therapeutic Option Against COVID-19 / P. Khanal, B. M. Patil, J. Chand, Y. Naaz // Natural Products and Bioprospecting. – 2020. – Vol. 10. – P. 325–335.
- [4] Anthraquinone dyes and intermediates / H. – S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000. – P. 578 p.
- [5] Naemi H. Rapid, efficient and one pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by Lewis acid/methanesulfonic acid under heterogeneous conditions / H. Naeimi, R. Namdari // Dyes and Pigments. – 2009. – Vol. 81, N 3. – P. 259–263.
- [6] Solid Phase Synthesis and Biological Activity of Tuftsin Conjugates / M. Kukowska-Kaszuba, K. Dzierzbicka, M. Serocki, A. Skladanowski // J. Med. Chem. – 2011. – Vol. 54, N 7. – P. 2447–2454.
- [7] Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7H-dibenz[f,i]isoquinoline and 7-Oxo-7H-benzo[e]perimidine Derivatives / X. Bu, L. W. Deady, G. J. Finlay [et al.] // J. Med. Chem. – 2001. – Vol. 44, N 12. – P. 2004–2014.
- [8] Deady L. W. Tetracycle Formation from the Reaction of Acetophenones with 1-Aminoanthraquinone, and Further Annulation of Pyridine and Diazepine Rings / L. W. Deady, C. L. Smith // Australian Journal of Chemistry. – 2003. – Vol. 56 (12). – P. 1219–1224.
- [9] Пат. 7655085 B2 США. Thermally stable anthrapyridone / G. S. Shankarling, K. Sivakumar, A. M. Dhalla ; Sabic Innovative Plastics Ip B.V. – №10/678251; заявл. 22.12.2005; опубл. 2.02.2010.
- [10] Gaddam V. Synthesis of polycyclic aminoanthraquinone, indole and pyridocarbazole derivatives through inter and intramolecular hetero Diels–Alder reaction: PhD Thesis / Gaddam Vikram. – India, University of Hyderabad, 2010. – 322 p.
- [11] Savelev V. A. Cyclization of N-(2-R-1-anthraquinonyl)ureas to anthrapyrimidine derivatives / V. A. Savelev, V. A. Loskutov // Chem. Heterocycl. Compd. – 1991. – Vol. 27. – P. 621–623.
- [12] Transformations of 1-amino-2-(3-hydroxyalk-1-ynyl)-9,10-anthraquinones in the presence of amines / I. I. Barabanov, L. G. Fedenok, N. E. Polykov, M. S. Shvartsberg // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – Vol. 50. – P. 1663–1667.
- [13] Synthesis and properties of acetylenic derivatives of pyrazoles / S. F. Vasilevsky, E. V. Tretyakov, J. Elguero // Advances in Heterocyclic Chemistry. – 2002. – 50 p.
- [14] Shvartsberg M. S. Synthesis of 4-haloquinolines and their fused polycyclic derivatives / M. S. Shvartsberg, E. A. Kolodina // Mendeleev Communications. – 2008. – Vol. 18. – P. 109–111.
- [15] Carroll R. L. The Genesis of Molecular Electronics / R. L. Carroll, C. B. Gorman // Angew. Chem., Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 4378.
- [16] Photochemical cyclocondensation of 1-arylthio-2-azidoanthraquinones with phenols / L. S. Klimenko, N. S. Sirazhedinova, V. A. Savelev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65. – P. 1814–1819.
- [17] Ring fusion strategy for synthesis and lead optimization of sulfur-substituted anthra[1,2-c][1,2,5]thiadiazole-6,11-dione derivatives as promising scaffold of antitumor agents / Yu-Ru. Lee, T. C. Chen, C. C. Lee [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 102. – P. 661–676.
- [18] Batista R. Selective colorimetric and fluorimetric detection of cyanide in aqueous solution using novel heterocyclic imidazo-anthraquinones / R. Batista, S. Costa, M. Raposo // Sensors and Actuators B. – 2014. – Vol. 191. – P. 791–799.
- [19] Anthra[1,2-d][1,2,3]triazine-4,7,12(3H)-triones as a New Class of Antistaphylococcal Agents: Synthesis and Biological Evaluation / V. Zvarych, M. Stasevych, V. Novikov [et al.] // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – P. 4581.
- [20] Synthesis and functionalization of 7-hydroxyanthra[2,1-b]benzo[d]furan-8,13-diones / L. M. Gornostaev, E. V. Arnold, E. V. Lykova, M. V. Sadoschenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2010. – Vol. 46. – P. 665–669.
- [21] Discovery, design and synthesis of 6H-anthra[1,9-cd]isoxazol-6-one scaffold as G9a inhibitor through a combination of shape-based virtual screening and structure-based molecular modification / W. L. Chen, Z. H. Wang, T. T. Feng [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2016. – Vol. 24, N 22. – P. 6102–6108.
- [22] Mechanism and Synthesis Potentialities of the Cyclization of vic-(Alkynyl)arene diazonium Salts / L. G. Fedenok, I. I. Barabanov, N. A. Zolnikova [et al.] // Chemistry for Sustainable Development. – 2011. – Vol. 19. – P. 647–651.
- [23] Chameleonic Reactivity of Vicinal Diazonium Salt of Acetylenyl-9,10-anthraquinones: Synthetic Application toward Two Heterocyclic Targets / A. A. Stepanov, L. M. Gornostaev, S. F. Vasilevsky [et al.] // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76(21). – P. 8737–8748.
- [24] Synthesis of triazene derivatives of 9, 10-anthraquinone / O. P. Sabadakh, T. N. Taras, E. R. Luchkevich, V. P. Novikov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 51(2). – P. 287–288.
- [25] Триазени на основі 4-імідазол заміщеного антрахінону як імовірні інгібітори білків / В. І. Шупенюк, Т. М. Тарас, О. П. Сабадах [та ін.] // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2019. – Vol. 2, № 2. – P. 135–141.
- [26] Особливості отримання триазенів антрахінонового ряду / Т. М. Тарас, Ю. І. Дейчаківський, В. І. Шупенюк [та ін.] // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2019. – Vol. 2, № 1. – P. 92–96.
- [27] The application of anthraquinone -based triazenes as equivalents of diazonium salts in reaction with

- methylene active compounds / O. Sabadakh, A. Lozynskiy, E. Luchkevych [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2018. – Vol. 193, №7. – P.409–414.
- [28] Cyclization of 1-Aryl-3-[4-aryl(cyclohexyl)amino-9,10-dioxo-1-anthryl]triazenes to 3-Aryl-5-aryl(cyclohexyl)-aminoanthra[1,2-d][1,2,3]triazole-6,11-diones / N. A. Bulgakova and L. M. Gornostaev // Russian Journal of Organic Chemistry – 2001. – Vol. 37, № 9. – P. 1351–1352.
- [29] Structure and Morphology of Anthraquinone Triazene Films on Silicon Substrate / V. I. Shupenyuk, S. V. Mamykin, T. N. Taras [et al.] // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – Vol. 21(1). – P. 117–123.
- [30] Patel N. B. Characterization, application and microbial study of imidazole base acid anthraquinone dyes / N. B. Patel and A. L. Patel // Oriental Journal of Chemistry – 2008. – Vol. 24 (2). – P. 551–558.
- [31] Patel N. B. Performance and microbial studies of acid anthraquinone dyes containing triazole on various fibres / N. B. Patel and A. L. Patel // Int. J. Chem. Sci. – 2009. – Vol. 7 (1). – P. 155–168.
- [32] Raval D. A. Synthesis of 8-aminoceramidone derivatives by modified two step process / D. A. Raval and Y.B. Chauhan // Indian J. of Chem. Technology. – 1997. – Vol. 4. – P. 53–56.
- [33] The Nucleophilic Photo-substitution reaction of anthraquinone derivatives. I. The Photo-amination of sodium 1-amino-4-bromanthraquinone-2-sulfate / H. Inoue, M. Hida, T. D. Tuong and T. Murata // J. Chem. Soc., of Japan. – 1973. – Vol. 46. – P. 1759–1762.
- [34] Kappe C. O. Controlled microwave heating in modern organic highlights from the 2004-2008 / C. O. Kappe, D. Dallinger // Mol. Divers. – 2009. – Vol. 13. – P. 71–193.
- [35] Patricci E. Microwaves Make Hydroformylation a Rapid and Easy Process / E. Patricci, A. Mann, A. Schoenfelder // Org. Lett. – 2006. – Vol. 8, № 17. – P. 3725–3727.
- [36] Development of GoSlo-SR-5-69, a potent activator of large conductance Ca²⁺-activated K⁺ (BK) channels / S. Roy, R. J. Large, A. M. Akande [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 75. – P. 426–437.
- [37] Klimenko L. S. Photochemical and Thermal Transformations of 1-Aryloxy-2- and 4-Azidoanthraquinones / L. S. Klimenko, E. A. Pritchina, N. P. Gritsan // Chem. Eur. J. – 2003. – Vol. 9. – P. 1639–1644.
- [38] Klimenko L. S. Synthesis of 5H-naphtho[2,3-c]phenothiazine-8,13-diones from 1-arylthio-2-azidoanthraquinones / L. S. Klimenko, E. A. Pritchina, N. P. Gritsan // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – Vol. 50. – P. 678–681.
- [39] Kucherov F. A. Synthesis of linear and angular anthraquinonothiazol-3-ones, their S-oxides, and S,S-dioxides / F. A. Kucherov, S. G. Zlotin // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – Vol. 50. – P. 1657–1662.
- [40] Heterocyclic Analogs of 5,12-Naphthacenequinone 14*. Synthesis of naphtho[2,3-f]indole-3-carboxylic Acid Derivatives / A. S. Tikhomirov, V. A. Litvinova, Y. N. Luzikov [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Vol. 53. – P. 1072–1079.
- [41] Beresnev V. A. Specificity of the cyclization of 1-alkyl(aryl)sulfonylamino-9,10-anthraquinones into naphtho[1,2,3-cd]indol-6(2H)-ones / V. A. Beresnev, L. M. Gornostaev // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 44. – P. 1508–1511.
- [1] Hussain, H.; Al-Harrasi, A.; Al-Rawahi, A.; Green, I.; Csuk, R.; Ahmed, I.; Shan, A.; Abbas, G.; Rehman, N.; Ullah, R. (2015). A fruitful decade from 2005 to 2014 for anthraquinone patents. *Expert Opin. Ther. Patents*. 1053–1064. <https://doi.org/10.1517/13543776.2015.1050793>
- [2] Malik, E.; Muller, C. (2016). Anthraquinones As Pharmacological Tools and Drugs. *Medicinal research reviews*. 36(4), 705–748. <https://doi.org/10.1002/med.21391>
- [3] Khanal, P.; Patil, B. M.; Chand, J.; Naaz, Y. (2020). Anthraquinone Derivatives as an Immune Booster and their Therapeutic Option Against COVID-19. *Natural Products and Bioprospecting*. 10, 325–335. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-39093/v1>
- [4] Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K. (2000). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / edited by H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich. – Weinheim : Wiley-VCH, 578. https://doi.org/10.1002/14356007.a02_355
- [5] Naeimi, H.; Namdari, R. (2009). Rapid, efficient and one pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by Lewis acid/methanesulfonic acid under heterogeneous conditions. *Dyes and Pigments*. 81, 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.10.019>
- [6] Kukowska-Kaszuba, M.; Dzierzbicka, K.; Serocki, M.; Skladanowski, A. (2011). Solid Phase Synthesis and Biological Activity of Tuftsin Conjugates. *J. Med. Chem.* 54, 2447–2454. <https://doi.org/10.1021/jm200002s>
- [7] Bu, X.; Deady, L. W.; Finlay, G. J.; Baguley, B. C.; Denny, W. A. (2001). Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7H-dibenz[f,i]isoquinoline and 7-Oxo-7H-benzof[e]perimidine Derivatives. *J. Med. Chem.* 44, 2004–2014. <https://doi.org/10.1021/jm010041l>
- [8] Deady, L. W.; Smith, C. L. (2003). Tetracycle Formation from the Reaction of Acetophenones with 1-Aminoanthraquinone, and Further Annulation of Pyridine and Diazepine Rings. *Aust. J. Chem.* 56, 1219–1224. <https://doi.org/10.1071/CH03136>
- [9] Shankarling, G. S.; Sivakumar, K.; Dhalla A. M. (2010). *US Patent No. 7655085B2*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [10] Gaddam V. (2010). *Synthesis of polycyclic aminoanthraquinone, indole and pyridocarbazole derivatives through inter and intramolecular hetero Diels-Alder reaction*. (PhD dissertation). <http://hdl.handle.net/10603/4211>
- [11] Savelev, V. A.; Loskutov, V. A. (1991). Cyclization of N-(2-R-1-anthraquinonyl)ureas to anthrapyrimidine derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* 27, 621–623.
- [12] Barabanov, I. I.; Fedenok, L. G.; Polykov, N. E.; Shvartsberg, M. S. (2001). Transformations of 1-amino-2-(3-hydroxyalk-1-ynyl)-9,10-anthraquinones in the presence of amines. *Russ. Chem. Bull.* 50, 1663–1667.
- [13] Vasilevsky, S. F.; Tretyakov, E. V.; Elguero, J. (2002). Synthesis and properties of acetylenic derivatives of pyrazoles. *Adv. Heterocycl. Chem.* 82, 1–50.
- [14] Shvartsberg, M. S.; Kolodina, E. A. (2008). Synthesis of 4-haloquinolines and their fused polycyclic derivatives. *Mendeleev. Commun.* 18, 109–111. DOI [10.1016/j.mencom.2008.03.020](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.03.020)
- [15] Carroll, R. L.; Gorman, C. B. (2002). The Genesis of Molecular Electronics. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 4378.
- [16] Klimenko, L. S.; Sirazhedina, N. S.; Savelev, V. A.; Martyanov, T. P.; Korchagin, D. V. (2016). Photochemical cyclocondensation of 1-arylthio-2-azidoanthraquinones with phenols. *Russ. Chem. Bull.* 65, 1814–1819.

References

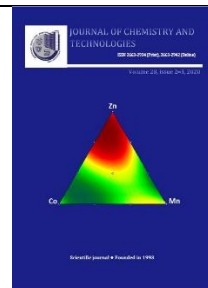
- [17] Lee, Yu-Ru.; Chen, T. C.; Lee, C. C.; Chen, C. L.; Ali, A.; Tikhomirov, A.; Guh, J. H.; Yu, D. S.; Huang, H. S. (2015). Ring fusion strategy for synthesis and lead optimization of sulfur-substituted anthra[1,2-c][1,2,5]thiadiazole-6,11-dione derivatives as promising scaffold of antitumor agents. *Eur. J. of Med. Chem.* 102, 661-676. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.052>
- [18] Batista, R.; Costa, S.; Raposo, M. (2014). Selective colorimetric and fluorimetric detection of cyanide in aqueous solution using novel heterocyclic imidazo-anthraquinones. *Sensors and Actuators B.* 191, 791-799. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.030>
- [19] Zvarych, V.; Stasevych, M.; Novikov, V.; Rusanov, E.; Vovk, M.; Szveda, P.; Grecka, K.; Milewski, S. (2019). Anthra[1,2-d][1,2,3]triazine-4,7,12(3H)-triones as a New Class of Antistaphylococcal Agents: Synthesis and Biological Evaluation. *Molecules.* 24, 4581. [doi:10.3390/molecules24244581](https://doi.org/10.3390/molecules24244581)
- [20] Gornostaev, L. M.; Arnold, E.V.; Lykova, E. V.; Sadoschenko, M. V. (2010). Synthesis and functionalization of 7-hydroxyanthra[2,1-b]benzo[d]furan-8,13-diones. *Chem. Heterocycl. Compd.* 46, 665-669. [DOI:10.1007/s10593-010-0566-2](https://doi.org/10.1007/s10593-010-0566-2)
- [21] Chen, W. L.; Wang, Z. H.; Feng, T. T.; Li, D. D.; Wang, C. H.; Xu, X. L.; Zhang, X. J.; You, X. L.; Zhang, X. J.; You, Q. D.; Guo, X. K. (2016). Discovery, design and synthesis of 6H-anthra[1,9-cd]isoxazol-6-one scaffold as G9a inhibitor through a combination of shape-based virtual screening and structure-based molecular modification. *Bioorg. Med. Chem.* 24, 6102-6108. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.09.071>
- [22] Fedenok, L. G.; Barabanov, I. I.; Zolnikova, N. A.; Bashurova, V. S.; Bogdanchikov, G. A. (2011). Mechanism and Synthesis Potentialities of the Cyclization of vic-(Alkynyl)arene diazonium Salts. *Chem. Sustainable Dev.* 19, 647-651.
- [23] Stepanov, A. A.; Gornostaev, L. M.; Vasilevsky, S. F.; Arnold, E. V.; Mamatyuk, V. I.; Fadeev, D. S.; Gold, B.; Alabugin, I. V. (2011). Chameleonic Reactivity of Vicinal Diazonium Salt of Acetylenyl-9,10-anthraquinones: Synthetic Application toward Two Heterocyclic Targets. *J. Org. Chem.* 76(21), 8737-8748. <https://doi.org/10.1021/jo2014214>
- [24] Sabadakh, O. P.; Taras, T. M.; Luchkevich, E. R.; Novikov, V. P. (2015). Synthesis of triazene derivatives of 9, 10-anthraquinone. *Russ. J. Org. Chem.* 51(2), 277-278. <https://doi.org/10.1134/S1070428015020244>
- [25] Shupeniuk, V. I.; Taras, T. M.; Sabadakh, O. P.; Bolibrukh L.D.; Zhurakhivska L. R. (2019). [Tryazeny na osnovi 4-imidazol zamishhenogho antrakhinonu yak imovirni inhibitory bilkiv]. Lviv, Ukraine: Khimija, tekhnologhija rehovyn ta jikh zastosuvannja. 2(2). (in Ukrainian). <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.135>
- [26] Taras, T. M.; Deichakivsky, Y. I.; Shupeniuk, V. I.; Sabadakh, O. P.; Bolibrukh, L. D. (2019). [Osoblyvosti otrymannja tryazeniv antrakhinonovogho rjadu]. Lviv, Ukraine: Khimija, tekhnologhija rehovyn ta jikh zastosuvannja, 2(1). (in Ukrainian). <https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.092>
- [27] Sabadakh, O.; Lozynskyi, A.; Luchkevych, E.; Taras, T.; Vynnytska, R.; Karpenko, O.; Novikov, V.; Lesyk, R. (2018). The application of anthraquinone -based triazenes as equivalents of diazonium salts in reaction with methylene active compounds. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 193(7), 409-414. <https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1452236>
- [28] Bulgakova, N. A.; Gornostaev, L. M. (2001). Cyclization of 1-Aryl-3-[4-aryl(cyclohexyl)amino-9,10-dioxo-1-anthryl]triazenes to 3-Aryl-5-aryl(cyclohexyl)-aminoanthra[1,2d][1,2,3]triazole-6,11-diones. *J. Org. Chem.* 37(9), 1351-1352. <https://doi.org/10.1023/A:1013164528653>
- [29] Shupenyuk, V. I.; Mamykin, S. V.; Taras, T. N.; Matkivskyi, M. P.; Sabadakh, O. P.; Matkivskyi, O. M. (2020). Structure and Morphology of Anthraquinone Triazene Films on Silicon Substrate. *Physics and Chemistry of Solid State.* 21(1), 117-123. [DOI: 10.15330/pccs.21.1.117-123](https://doi.org/10.15330/pccs.21.1.117-123)
- [30] Patel, N. B.; Patel, A. L. (2008). Characterization, application and microbial study of imidazole base acid anthraquinone dyes. *Oriental Journal of Chemistry.* 24(2), 551-558.
- [31] Patel, N. B.; Patel, A. L. (2009). Performance and microbial studies of acid anthraquinone dyes containing triazole on various fibres. *Int. J. Chem. Sci.* 7(1), 155-168.
- [32] Raval, D. A.; Chauhan, Y. B. (1997). Synthesis of 8-aminoceramidone derivatives by modified two step process. *Indian J. of Chem. Technology.* 4, 53-56.
- [33] Inoue, H.; Hida, M.; Tuong, T. D.; Murata, T. (1973). The Nucleophilic Photo-substitution reaction of anthraquinone derivatives. I. The Photo-amination of sodium 1-amino-4-bromanthraquinone-2-sulfate. *J. Chem. Soc., of Japan.* 46, 1759-1762.
- [34] Kappe, C. O.; Dallinger, D. (2009). Controlled microwave heating in modern organic highlights from the 2004-2008. *Mol. Divers.* 13, 171-193. <https://doi.org/10.1007/s11030-009-9138-8>
- [35] Patricci, E.; Mann, A.; Schoenfelder, A. (2006). Microwaves Make Hydroformylation a Rapid and Easy Process. *Org. Lett.* 8(17), 3725-3727.
- [36] Roy, S.; Large, J. R.; Akande, A. M.; Kshatri, A.; Webb, T. I.; Domene, C.; Sergeant, G. P.; Mchale, N. G.; Thornbury, K. D.; Hollywood M. A. (2004). Development of GoSlo-SR-5-69, a potent activator of large conductance Ca2+-activated K+ (BK) channels. *Eur. J. Med. Chem.* 75, 426-437. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.01.035>
- [37] Klimenko, L. S.; Pritchina, E. A.; Gritsan, N. P. (2003). Photochemical and Thermal Transformations of 1-Aryloxy-2- and 4-Azidoanthraquinones. *Chem. Eur. J.* 9, 1639-1644. <https://doi.org/10.1002/chem.200390188>
- [38] Klimenko, L. S.; Pritchina, E. A.; Gritsan, N. P. (2001). Synthesis of 5H-naphtho[2,3-c]phenothiazine-8,13-diones from 1-arylthio-2-azidoanthraquinones. *Russ. Chem. Bull.* 50, 678-681.
- [39] Kucherov, F. A.; Zlotin, S. G. (2001). Synthesis of linear and angular anthraquinonothiazol-3-ones, their S-oxides, and S,S-dioxides. *Russ. Chem. Bull.* 50, 1657-1662. [DOI: 10.1023/A:1013003122428](https://doi.org/10.1023/A:1013003122428)
- [40] Тихомиров, А. С.; Литвинова, В. А.; Лузиков, Ю. Н.; Королев, А. М.; Синкевич, Ю. Б.; Щекотихин А. Е. (2017). Heterocyclic Analogs of 5,12-Naphthacenequinone 14*. Synthesis of naphtho[2,3-f]indole-3-carboxylic Acid Derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* 53(10), 1072-1079. [DOI 10.1007/s10593-017-2173-y](https://doi.org/10.1007/s10593-017-2173-y)
- [41] Beresnev V. A.; Gornostaev, L. M. (2008). Specificity of the cyclization of 1-alkyl(aryl)sulfonylamino-9,10-anthraquinones into naphtho[1,2,3-cd]indol-6(2H)-ones. *Russ. J. Org. Chem.* 44, 1508-1511. [DOI: 10.1134/S1070428008100187](https://doi.org/10.1134/S1070428008100187)



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 343.982.342

USE OF CHEMICAL METHODS FOR COLLECTION AND EXAMINATION OF HANDPRINTS IN EXAMINATION OF CRIMINAL OFFENSES

Ihor V. Pyrih¹, Vladimir M. Tertyshnyk², Olga L. Sokolenko³, Alexander V. Sachko³,
Andriy B. Vishnikin³

¹University of Customs and Finance, 2/4, Vernadsky Str., Dnipro, 49000, Ukraine

²Dnipropetrovsk State University of Internal Affairs, 26 Gagarina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine

³Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 16 June 2020; accepted 20 September 2020; available online 4 November 2020

Abstract

The article highlights the problems of identification, fixation and study of handprints of varying degrees of latency by chemical methods. The modern technical means used for realization of the specified methods are reviewed. The focus is on the chemicals used to detect latent handprints, namely ninhydrin, alloxan, silver nitrate, cyanoacrylate, lumicyano, curcumin, features of their preparation and application. Recently proposed small particle reagents are considered, which include a suspension of a sparingly soluble substance such as gray molybdenum disulfide MoS_2 or for dark surfaces zinc carbonate ZnCO_3 , detergent, fluorescent or intensely colored dyes. These reagents are suitable for use on various surfaces (metal, paper, plastic, etc.) that are wet or semi-wet, or have been in contact with water for a long time. The mechanism of using the components of such compositions on handprints includes several types of interactions, one of which is the hydrophobic interaction of organic dyes or reagents with the lipid component of handprints, and the second type involves the formation of ion-association complexes between amino groups of amino acids and anionic organic dyes.

Keywords: handprints; detection methods; chemicals; investigation; criminal offenses.

ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ЗБИРАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЛІДІВ РУК ПРИ РОЗСЛІДУВАННІ КРИМІНАЛЬНИХ ПРАВОПОРУШЕНЬ

Ігор В. Пиріг¹, Володимир М. Тertiшник², Ольга Л. Соколенко^{3*}, Олександр В. Сачко³,
Андрій Б. Вишнікін³

¹Дніпропетровський державний університет внутрішніх справ, просп. Гагаріна, 26, Дніпро, 49005

²Університет митної справи та фінансів, вул. Вернадського, 2/4, Дніпро, 49000, Україна

³Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

У статті висвітлюються проблеми виявлення, фіксації та дослідження слідів рук різного ступеня латентності хімічними методами. Розглянуто сучасні технічні засоби, що використовуються для реалізації означених методів. Зосереджено увагу на хімічних речовинах, що використовуються для виявлення латентних слідів рук, а саме нігдрині, алоксані, аргентум (I) нітраті, ціаноакрилаті, люміціані, куркуміні, особливостях їх підготовки та застосування. Розглянуті нові, нещодавно запропоновані вологі порошкові реагенти, у склад яких входять суспензії малорозчинної речовини, такої як сірий молібден дисульфід MoS_2 , або, для темних поверхонь, цинку карбонат ZnCO_3 , детергент, флуоресціюючі або інтенсивно забарвлені барвники. Обговорені механізми хімічних реакцій, за рахунок яких забарвлені реагенти утримуються речовинами, що входять у склад слідів рук (амінокислоти, жирні кислоти).

Ключові слова: сліди рук; методи виявлення; хімічні речовини; розслідування; кримінальні правопорушення.

*Corresponding author e-mail: sokolenko2003dnu@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082014

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СОБИРАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СЛЕДОВ РУК ПРИ РАССЛЕДОВАНИИ УГОЛОВНЫХ ПРАВОНАРУШЕНИЙ

Игорь В. Пирог¹, Владимир М. Тертышник², Ольга Л. Соколенко^{3*}, Александр В. Сачко³, Андрей Б. Вишникин³

¹Днепропетровский государственный университет внутренних дел, проспект Гагарина, 26, Днепр, 49005, Украина

²Университет таможенного дела и финансов, ул. Вернадского, 2/4, Днепр, 49000, Украина

³Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

Аннотация

В статье освещаются проблемы выявления, фиксации и исследования следов рук разной степени латентности химическими методами. Рассмотрены современные технические средства, используемые для реализации указанных методов. Акцентируется внимание на химических веществах, используемых для выявления латентных следов рук, а именно нингидрине, аллоксане, азотнокислом серебре, цианоакрилате, люмициане, куркумине, особенностях их подготовки и применения. Рассмотрены новые, недавно предложенные порошковые реагенты, в состав которых входят суспензии малорастворимого вещества, такого как серый дисульфид молибдена MoS_2 или, для темных поверхностей, карбонат цинка ZnCO_3 , детергент, флуоресцирующие или интенсивно окрашенные красители. Обсужден механизм химических реакций, за счет которых окрашенные реагенты удерживаются веществами, которые входят в состав следов рук (аминокислоты, жирные кислоты).

Ключевые слова: следы рук; методы обнаружения; химические вещества; расследование; уголовные правонарушения.

Вступ

Постановка проблеми. Одним з основних завдань кримінального провадження, зазначених у статті 2 Кримінального процесуального кодексу України, є забезпечення швидкого, повного та неупередженого розслідування. Вирішення цього завдання вимагає від правоохоронних органів використання не тільки власних юридичних знань, а й залучення до процесу розслідування спеціалістів, які володіють спеціальними компетентностями у галузі інших наук, перш за все – природничих та технічних. Одним з завдань криміналістики є розробка засобів і методів протидії злочинності, заснованих на сучасних досягненнях науки і техніки. Дослідження в галузі хімії з одного боку стосуються фундаментальних теоретичних досліджень, а з другого – мають суто прикладний характер. Криміналістика враховує досягнення таких наук, як аналітична, фізична, біологічна, біоорганічна, колоїдна, квантова, математична хімія, радіохімія, механохімія, хемоінформатика, геохімія, топохімія, нанохімія, термоелектрохімія, агрохімія, екологічна, ядерна хімія.

Сучасні досягнення в галузі хімії використовуються для вдосконалення процесу розслідування кримінальних правопорушень. Процес розслідування являє собою пізнавально-довідкову діяльність, успіх якої багато в чому залежить від виявлення, вилучення та подальшого дослідження матеріальних слідів злочину з метою отримання доказової інформації. Серед матеріальних слідів злочину значне місце займають сліди рук, що містять інформацію про

злочинця, яку можливо отримати дослідженням не тільки папілярних візерунків, а й аналізом хіміко-біологічного складу потожирової речовини, що утворює сліди. Актуальність досліджуваної проблеми обумовлюється тим, що, незважаючи на стрімкий розвиток хімії та криміналістики на сучасному етапі, науковцями приділяється недостатньо уваги до використання досягнень хімії при збиранні та дослідженні матеріальних слідів злочину, що, у свою чергу, знижує ефективність розслідування кримінальних правопорушень. Крім того, незважаючи на розробленість сучасних хімічних методів виявлення слідів рук, при їх застосуванні виникають проблеми, пов'язані зі змінами первинного складу об'єкту під дією хімічних речовин, що в подальшому унеможливує його дослідження на молекулярно-генетичному рівні.

Як і в інших сферах, у слідчій діяльності для розкриття і розслідування злочинів постійно враховують новітні досягнення науки і техніки [1–8]. Мета даної роботи полягає у визначенні сучасних можливостей використання хімічних методів при збиранні та дослідженні відбитків пальців рук при розслідуванні кримінальних проваджень.

Обговорення попередніх досліджень та досліджень авторів. З теорії криміналістики відомо, що сліди рук утворюються після взаємодії поверхні пальців рук або долонь зі слідосприймаючою поверхнею, у результаті чого на цій поверхні відображаються сліди папілярних візерунків [9]. Вони відображають сосковий

шар верхньої частини дерми. Епідерміс, накриваючи парний ряд сосочків, копіює їх і утворює папілярну лінію, а в місцях поглиблень – міжпапілярні проміжки, що разом створює неповторний візерунок, індивідуальний для кожної людини. Речовину, що утворює слід, у криміналістиці прийнято називати потожировою. Склад цієї речовини різноманітний і складний. Основну її частину становлять виділення шкірних залоз, що мають органічну та неорганічну природу. На поверхні шкіри знаходяться потові і жирові залози. Потові залози знаходяться в підшкірній жировій клітковині, а їх вивідні протоки, проходячи через дерму, закінчуються у верхньому шарі епідермісу отворами воронкоподібної форми – порами. Крім поту до складу потожирової речовини входить шкірний жир, відмерлі клітини епідермісу, нейтральні жири та забруднення [9; 10; 11–13].

Склад компонентів потожирової речовини має суттєве значення при виявленні слідів різними методами. Латентні відбитки пальців складаються зі слідів від секретів потових екринних, сальних та апокринних залоз, присутніх на долонях, у носі та на голові. Піт містить воду (>98 %), мінерали (0.5 %) та органічні речовини (0.5 %). Екринний піт складається з протеїнів, сечовини, амінокислот, сечової кислоти, молочної кислоти, цукрів, креатиніна та холіна, в той час як сальний піт містить гліцериди, жирні кислоти, воскові естери, сквалени та стерольні естери. На хімічний склад латентних слідів пальців впливає велика кількість факторів, таких як стать, вік, дієта, тип захворювань, ліки, які приймаються, присутність хімічних речовин на поверхні, яка досліджується. Хімічний склад відбитків пальців далі змінюється з часом внаслідок випаровування летких компонентів, дії мікроорганізмів, нагрівання, світла, вологи та повітря [9].

Методи виявлення слідів рук у криміналістиці прийнято поділяти на оптичні, фізичні, хімічні та фізико-хімічні [10]. Оптичні методи ґрунтуються на виявленні слідів рук з використанням різного роду освітлення в видимій зоні спектру під різними кутами зору та на просвіт. Також використовується опромінювання ультрафіолетовими та інфрачервоними променями, що дозволяє виявити слабковидимі потожирові сліди. Фізичні методи ґрунтуються на адгезії – властивості одних матеріальних тіл прилипати до інших. Сутність фізичних методів складає обробка поверхні зі слідами рук дактилоскопічними порошками,

різними за структурою, кольором та магнітними властивостями. Під час обробки порошками відбувається часткова абсорбція потожирової речовини з можливістю збудження власної люмінесценції. При застосуванні оптичних та фізичних методів виявлення слідів рук не відбувається хімічних взаємодій між речовинами, тому ми не будемо зупинятися на їх розгляді, приділивши увагу хімічним та фізико-хімічним методам.

Основою застосування хімічних методів виявлення невидимих слідів рук є обробка поверхні хімічними сполуками, що взаємодіють з потожировою речовиною, у результаті чого відбувається забарвлення сліду.

Найбільш розповсюдженим хімічним методом виявлення слідів рук на сьогодні залишається нінгідриновий метод. Нінгідрин (2,2-дигідроксіндан-1,3-діон) є органічною сполукою, що відноситься до класу кетонів, спиртів та конденсованих карбоциклів і являє собою призматичні кристали білого чи жовтого кольору, що при нагріванні розчиняються у воді (хімічна формула – $C_9H_6O_4$, молярна маса – 178.14 г/моль, густина – 0.862 г/см³). Нінгідрин застосовують у вигляді 0.2 %, 0.8 % і 1.2 %-них розчинів в ацетоні, етиловому спирті, піридині. Використовуються для виявлення слідів рук на пористих і шорсткуватих поверхнях, головним чином на папері та картоні, деревині, гіпсокартоні тощо. Він взаємодіє з α -аміногрупами амінокислот, пептидів, білків, що входять до складу потожирової речовини та забарвлює її у залежності від концентрації у рожевий або рожево-фіолетовий колір. Забарвлення виникає через 4–6 годин після обробки. Для прискорення процесу забарвлення, що особливо має значення при виявленні слідів рук безпосередньо при огляді місця події, є допустимим використання теплового впливу на об'єкт зі слідами. Але при цьому слід очікувати потемніння фону та зменшення контрастності виявленого сліду. Використання нінгідрину дозволяє виявляти як свіжі сліди, так і сліди великої давності (до 10–15 років).

Для підвищення якості слідів є можливим застосування розчинів з окремими домішками різною концентрації. Дослідженнями, проведеними авторами статті, встановлено, що найбільш ефективним є наступний склад реакційної суміші: 500 мг нінгідрину, 1 мл крижаної оцтової кислоти, 3 мл етанолу і 95 мл фреону (1,1,2-трихлортрифторетан). Фреон є найкращим розчинником для виявлення відбитків пальців, оскільки він негорючий, нетоксичний,

дуже швидко випаровується і при його використанні чорнила на документах не розпливаються. У той же час він належить до речовин, які руйнують озоновий шар атмосфери. Тому замість нього можна використовувати легку фракцію петролейного ефіру (температура кипіння 30–50 °C). Під час проведених експериментів застосовували різні концентрації оцтової кислоти та етанолу. Експерименти проводили на папері різної щільності та якості поверхні у відношенні до слідів різної давнини (від 1 доби до 1 року). Також експерименти показали, що сліди, оброблені менш концентрованим розчином нінгідрину (0.2–0.5 %), проявляються довше, але зберігаються значно краще.

Запропонований Т. Ф. Моїсєєвою склад нінгідринового реагенту містить 400 мг нінгідрину, розчиненого у 2 мл метанолу, 1 мл оцтової кислоти, 7 мл етилацетату і петролейний етер, яким доводять до 100 мл загального об'єму [12]. Автором також було запропоновано використовувати для посилення контрасту виявлених нінгідрином відбитків пальців рук поряд з трипсином протеолітичний фермент хімотрипсин. Оскільки ці ферменти мають різну специфічність (трипсин гідролізує пептидні зв'язки, утворені карбоксильними групами основних амінокислот аргініну і лізину, а хімотрипсин – пептидні зв'язки, утворені карбоксильними групами триптофану, фенілаланіну і тирозину, то за певних умов посилення інтенсивності забарвлення сліду може давати інформацію про якісний склад білкових і пептидних компонентів [10].

При всіх позитивних властивостях нінгідрину потрібно зазначити і його недоліки. Нінгідрин порівняно легко розкладається при зберіганні, і його якість необхідно періодично перевіряти на контрольних слідах; сліди, виявлені на чорних і кольорових поверхнях, погано помітні; метод розрахований на виявлення не більше 60–80 % слідів рук на об'єкті і не придатний для об'єктів, які зазнали зволоження через вимивання хлоридів. Фермент швидко втрачає активність, тому його необхідно зберігати в прохолодному сухому місці [11]. Сліди рук на лакованому, полірованому, пофарбованому дереві і пластмасі виявляти нінгідрином не можна, оскільки ацетон розчиняє лак і фарбу і тим самим знищує сліди. Також нінгідрин не можна застосовувати, якщо в поверхневому шарі досліджуваного об'єкта містяться сполуки, що вступають із нінгідрином у кольорову реакцію. При обробці таких об'єктів нінгідрином інтенсивно забарвлюється фон поверхні,

що знижує контрастність виявлених слідів, або вони зливаються з фоном [9].

Метод азотнокислого срібла ґрунтується на взаємодії 5–10 %-го розчину AgNO_3 у дистильованій воді з хлоридами потожиркової речовини слідів рук. Після нанесення розчину на поверхню спрямовують джерело світла, після чого сліди проявляються та фотографуються, тобто процес носить фотохімічний характер. Закріплення зображення відбувається в розчині гіпосульфїту натрію. Як і нінгідриновий, метод не використовується для обробки об'єктів, що були попередньо зволожені. У поєднанні з нінгідрином аргентум (I) нітрат можна використовувати тільки після застосування нінгідрину. За допомогою цього методу можливо виявлення слідів давністю кілька місяців. Метод азотнокислого срібла проходив апробацію у Дніпропетровському науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі при безпосередній участі авторів даної статті.

На сьогодні нінгідрин та аргентум (I) нітрат виробляють не тільки у вигляді порошку, а й у аерозольних балонах. Готові розчини нінгідрину та аргентум (I) нітрату у різних розчинниках випускають рядом закордонних підприємств. Фірма «Sirchie» випускає аерозольні балони з використанням нінгідрину: Ninhydrin Spray 202C – на основі етанолу та ксилему, Ninhydrin Spray / Acetone 201 ACE – на основі ацетону; Ninhydrin Special Formula NSI 609 – на основі гідрофторофіру (ГФЭ-7100), що має властивість не розмивати барвники [11; 25]. Аерозольні балони мають різні модифікації залежно від кольору та властивостей поверхні. Серед вітчизняних торгових підприємств, що займаються постачанням хімічної продукції для криміналістичних досліджень, потрібно зазначити фірми «Експертні системи» (м. Київ), «Інжен» (м. Ніжин).

Іншим хімічним методом виявлення слідів рук є обробка поверхні розчином алоксану і DFO. Ці речовини також взаємодіють з білковими компонентами потожиркової речовини. Алоксан використовують у вигляді 1 %-вого розчину в ацетоні. Виявлені алоксаном сліди рук мають досить інтенсивну малинову люмінесценцію при освітленні в ультрафіолетових променях. Після виявлення слідів досліджувану поверхню рекомендують обробити 1.5 %-вим розчином купрум (II) нітрату в ацетоні для нейтралізації залишків алоксану на вільній від сліду поверхні і нейтралізації забарвлення фону.

DFO або 1,8-діазафлуорен-9-он (хімічна формула $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, молярна маса – 182.18 г/моль)

є хімічною речовиною, що використовується для виявлення прихованих відбитків пальців на пористих поверхнях [13]. Перевага DFO особливо помітна при виявленні слідів пальців на білому або багатобарвному папері, матовому та пакувальному папері та полімерних паке-тах. Опромінювання оброблених слідів синьо-зеленим світлом з довжиною хвилі 470 нм при-зводить до збудження флуоресценції довжи-ною хвилі 570 нм. Флуоресценцію перегляда-ють та фотографують через оранжевий, черво-ний фільтр або окуляри.

Методика використання DFO є наступною. 50 мг порошку DFO розчиняють в суміші 4 мл метанолу і 2 мл оцтової кислоти, а потім розба-вляють 100 мл фреону. Досліджуваний об'єкт опускають у розчин приблизно на 5 секунд, по-тім висушують на повітрі і повторно занурю-ють у розчин на такий же час. Коли об'єкт ви-сохне, його поміщають у термостат і витриму-ють протягом 10 хвилин при температурі 100 °C [12]. При цьому латентні сліди рук забар-влюються у червоний колір, і в променях ла-зера або іншого джерела ультрафіолетового світла спостерігається люмінесцентне відо-браження папілярних візерунків. DFO у ви-гляді порошку може зберігатися необмежено довгий час, а робочий розчин рекомендується готувати безпосередньо перед використан-ням, оскільки він зберігає свої властивості тільки протягом одного тижня. У разі можли-вої обробки нінгідрином і DFO, останній пови-нен використовуватися першим, бо на деяких об'єктах за допомогою нінгідрину можна ви-явити сліди, які неможливо виявити при обро-бці DFO.

Наступний метод, що використовується для виявлення слідів рук, запропонований відно-сно недавно – з початку 90-х років. Цей метод використовує як реагент метил-2-ціанокрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ [14]. Латентні сліди рук вияв-ляються в результаті взаємодії парів ціаноа-крилата з амінокислотами, що містяться у по-тожирових виділеннях невидимих слідів рук. При цьому відбувається реакція полімеризації, і поверхня слідів на досліджуваних об'єктах покривається білуватим нальотом у вигляді рельєфних папілярних ліній відбитка, стійких до слабких механічних впливів і вологи. Трива-лість повної полімеризації залежить від зовні-шніх умов і складає від декількох хвилин до 24 годин. Час обробки зменшується і чутливість збільшується при підтримці вологості близько 80 %. Ціанокрилат застосовується для вияв-лення прихованих слідів рук на гладких (непо-ристих) поверхнях, таких як пластик, метал

(оброблений та необроблений), скло, оброб-лене дерево. Не рекомендується використовувати на більшості пористих поверхонь або на фоні старих слідів. Для створення парової фази використовують клеї на основі ціанакрилових етерів «Super Glue» або вітчизняних клеїв «Ці-акрин ОС-4» і «Ціакрин ЕО». Методика вияв-лення слідів полягає в наступному. Предмет з передбачуваними потожировими слідами роз-ташовується у вологій герметичній камері (спеціальні камери або банка з герметичною кришкою, камера з поліетилену та ін.), на дно якої наноситься кілька крапель клею.

При правильному використанні даного ме-тоду створюються передумови для якісного виявлення як самих слідів, так і деталей бу-дови папілярних візерунків, що дуже важливо при виявленні пороеджеоскопічних ознак. За-стосування нагрівальних елементів дозволяє прискорити процес виявлення невидимих слі-дів. Для прискореної обробки ціанокрилатом при виявленні невидимих слідів рук на різних непористих поверхнях (пластик, метал, скло, плівка, дерево, гума, шкіра, камінь тощо), у тому числі і на великих об'єктах (вогнепальній зброї, портфелях і т. п.), розроблена лаборато-рна камера СН-315. Камера обладнана систе-мою вентиляції повітря з підключенням до стаціонарної вентиляційної системи і облад-нана вентилятором нагнітання повітря та двома герметично-запірними кранами, систе-мою внутрішньої вентиляції камери для рівно-мірного розподілу парів ціанокрилата, а та-кож ультразвуковим зволожувачем.

Компанія «Foster & Freeman» розробила компактну систему окурювання об'єктів на мі-сці події парами ціанокрилату (за назвою «SUPERfume») для виявлення слідів пальців рук на великих поверхнях (приміщення, авто-мобіль та ін.) зі спеціальним тентом розміром 6 × 3 × 2 метри. Даючи можливість окурювати житлові кімнати, офіси, гаражі, цей набір до-зволяє виявляти та фіксувати відбитки паль-ців безпосередньо на місці події. Зникає необ-хідність доставляти громіздкі речі в лаборато-рію [4].

Вдосконаленим різновидом ціанокрило-вого є метод з використанням люміціану (Lumicyano) [15]. Метод із використанням лю-міціану – швидший, кращий і дешевший засіб виявлення маловидимих слідів рук, розробле-ний у Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (Париж, Франція). Завдяки флуоресцентному барвнику, що входить до його складу, ця речовина дозволяє виявити

флуоресцентні відбитки пальців у стандартних димових камерах на непористих або напівпористих поверхнях і залишає сліди придатними до подальшого дослідження ДНК [15].

Речовина, що також використовується при дактилоскопічних дослідженнях – куркумін або діферулоїлметан (хімічна формула $C_{21}H_{20}O_6$, молярна маса 368.38 г/моль). Він являє собою поліфенол, що міститься у корені куркуми, і представляє собою помаранчево-жовті кристали, нерозчинні у воді, але легко розчинні у спирті, малорозчинні у діетиловому етері. Вчені з Sheffield Hallam University (Велика Британія) вважають, що ця речовина, використана під час мас-спектрометричного дослідження, може допомогти у здійсненні аналізу молекулярних складових відбитків пальців, що, у свою чергу, може допомогти встановити такі дані, як стать особи, що залишила відбитки, та виявити на сліду залишки наркотичних засобів [16].

Різноманітні хімічні реакції, які ґрунтуються на взаємодії з водорозчинною (наприклад, амінокислоти) та нерозчинною (жирні кислоти) частиною слідів рук, слугують одним з простих та ефективних прийомів візуалізації. Тому розуміння хімічних реакцій та їх механізмів може допомогти зрозуміти переваги та недоліки методів візуалізації латентних слідів рук. Такі реакції мало обговорені у літературі. Розглянуті до цього методи належать до традиційних методів, які знайшли широке використання. Між тим, вони не завжди ефективні при певних обставинах, наприклад, при виявленні слідів рук на непоруватих або вологих поверхнях.

Починаючи з 1994 року запропонований ряд вологих порошкових реагентів (small particle reagents, SPR), в склад яких входять суспензія малорозчинної речовини на основі сірого молібден дисульфиду MoS_2 або, для темних поверхонь, цинку карбонату $ZnCO_3$ [17] та детергент. Також використовуються титан (IV) оксид TiO_2 , ферум (III) оксид Fe_2O_3 та інші. Разом із білими порошками, такими як цинку карбонат, для підвищення контрастності у склад формулювань входять органічні барвники. Так, при використанні фуксину [18] чіткі, деталізовані відбитки пальців проявляються на непоруватих поверхнях (метал, скло) навіть після 45 діб знаходження у воді. Для темних або різнокольорових поверхонь у склад порошоків вводять флуоресціюючі барвники (родамін 6G, родамін В, діамантовий жовтий 40, розовий бенгальський, ціановий блакитний, еозин) [19; 20]. Включення родаміну В в SPR-

композицію дає можливість отримувати яскраві, чіткі і деталізовані відбитки пальців, навіть якщо об'єкти знаходилися у воді впродовж 96 годин [19]. Великою перевагою таких композицій є те, що їх можуть з успіхом використовувати навіть недосвідчені криміналісти. Вони не потребують спеціальної апаратури. Методи, які використовують для обробки поверхонь, – це розпилювання, фарбування та занурення. Недоліком цього підходу є те, що при тривалому використанні MoS_2 або TiO_2 проявляють токсичність по відношенню до людини.

Механізм утримання компонентів таких композицій на слідах рук включає декілька типів взаємодій. Молібден дисульфід має дуже добру адгезію до ліпідної складової слідів рук. Одним з типів взаємодій є утримання за рахунок гідрофобних сил між залишками жирних кислот, які у вигляді тригліцеридів або жирів входять у склад потожирових слідів, і гідрофобною частиною специфічних реагентів, у ролі яких часто виступають органічні барвники. Гідрофільне ядро органічних реагентів, у свою чергу, реагує з солями металів, утворюючи забарвлений осад.

Інший механізм взаємодії ґрунтується на реакції між аміногрупами амінокислот та аніонними органічними барвниками [21–24]. Аміногрупи за умови створення достатньо кислого середовища ($pH < 4$) протонуються і утворюють позитивно заряджену групу $R-NH_3^+$, яка утворює з аніонними формами барвників іонно-асоціативні комплекси. Такий хімічний зв'язок має значну стійкість і здатен впродовж значного часу утримувати молекули органічних барвників біля амінокислотних груп слідів рук і утворювати специфічне забарвлення, або – у випадку флуоресцентних реагентів – специфічну люмінесценцію папілярного візерунку відбитків пальців.

Нами були розглянуті основні хімічні методи та спеціальні хімічні речовини, що застосовуються для виявлення слідів рук при розслідуванні кримінальних правопорушень. Означені методи в багатьох випадках реалізуються з використанням спеціального обладнання, в тому числі автоматизованого, що значно спрощує роботу спеціалістів на місці події та в лабораторних умовах. Наприклад, у приладі «RECOVER», розробленому англійською компанією «Foster & Freeman», використовується випаровування певних летких речовин для виявлення відбитків пальців на ряді складних поверхонь, у тому числі тих, що піддавалися

впливу сильного нагрівання (наприклад, гільзи або частини саморобного вибухового пристрою) і предметів, які були вимиті водою у спробі запобігти ідентифікації за слідами папілярних візерунків [25].

Для фіксації та візуального дослідження виявлених слідів застосовується візуалізатор «Scene Score RUVIS 29 MP». У першу чергу він використовується для пошуку невидимих відбитків пальців рук як безпосередньо на місці події, так і в лабораторних умовах без обробки порошками та реактивами на гладких непористих поверхнях, у тому числі різнокольорових. Робота приладу заснована на використанні технології формування зображення за відбитим ультрафіолетовим випромінюванням. Він здатен вибірково підсилювати короткохвильове (254 нм) ультрафіолетове випромінювання та ігнорувати всі інші довжини хвиль світла. Ультрафіолетове світло відбивається від потожирової речовини, залишеної пальцями, підсилюється в декілька тисяч разів та перетворюється на видиме світло, що забезпечує видиме зображення необробленого відбитка пальця.

Прилад SceneScore RUVIS 29MP використовує ультрафіолетове світло з довжиною хвилі 254 нм, але на відміну від інших приладів не здатний реєструвати флуоресценцію. Натомість пристрій формує зображення на основі розсіювання світла з довжиною хвилі 254 нм від гребенів відбитків пальців. Система може виявити відбитки пальців на більшості непористих поверхонь перед обробкою або після використання ціаноакрилату. Програмне забезпечення дає можливість прискорити робочий процес в залежності від оброблених слідів. Воно має певну специфіку в залежності від частини спектра, яка використовується при пошуку, і має три режими захоплення: пошук для сканування; фокус, що дозволяє збільшити зображення для налаштування камери і захоплення для отримання зображення з високою роздільною здатністю. Прилад збільшує можливість виявлення, фотозйомки та збору речових доказів, включаючи невидимі відбитки пальців і долонь рук, укуси, синьці, виявлення крові (за допомогою люмінола), сліди взуття, залишки вогнепального пострілу тощо. RUVIS без будь-якої обробки (об'єкта?) має більшу чутливість, ніж традиційні методи, збільшуючи кількість виявлених речових доказів та покращуючи якість слідів при їх фотозйомці і вилученні [26].

Висновки

Розглянуті основні засоби та методи виявлення, фіксації та дослідження слідів рук різного ступеня латентності за допомогою сучасних хімічних методів. Потрібно зазначити, що розвиток та вдосконалення методів роботи зі слідами рук і відповідних технічних засобів сприяє вирішенню одного з основних завдань кримінального провадження, а саме забезпеченню швидкого, повного та неупередженого розслідування. Результати критичного огляду літератури та дані, які отримані авторами статті, свідчать, що найбільшими перевагами відрізняються методи, які ґрунтуються на застосуванні вологих порошкових реагентів. Вони придатні для використання на різного роду поверхнях (металевих, паперових, пластмасових та ін.), які є вологими або напіввологими, або були довгий час у контакті з водою. Ці методи є простими, дозволяють ідентифікувати сліди рук після довгого контакту з водою, не потребують використання спеціальної апаратури та великого досвіду. Проблемним є те, що не завжди слідчі та експертні підрозділи забезпечені необхідними для проведення розглянутих у статті досліджень матеріалами та обладнанням [27]. Розглянуті хімічні методи ідентифікації слідів рук вказують на необхідність впровадження у слідчу практику сучасних досягнень природничих наук та інноваційних технологій.

Bibliography

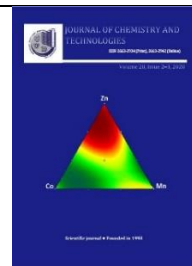
- [1] Аверьянова Т. В. Судебная экспертиза: Курс общей теории / Т. В. Аверьянова. – М.: Норма, 2008. – 480 с.
- [2] Лук'яничков Є. Д. Методологічні засади інформаційного забезпечення розслідування злочинів : монографія / Є. Д. Лук'яничков. – К.: Нац. акад. внутр. справ України, 2005. – 360 с.
- [3] Лук'яничков Є. Д. Удосконалення процесуальних засобів збирання криміналістичної інформації. / Є. Д. Лук'яничков, Б. Є. Лук'яничков // Науковий вісник Дніпропетровського юридичного інституту МВС України. – 2000. – № 2. – С. 171–179.
- [4] Пиріг І. В. Теоретико-прикладні проблеми експертного забезпечення досудового розслідування : монографія / І. В. Пиріг. – Дніпропетровськ: Ліра ЛТД, 2015. – 432 с.
- [5] Антонов К. В. Теорія доказів: підручник / К. В. Антонов, О. В. Сачко, В. М. Тертишник, В. Г. Уваров. За заг. ред. В. М. Тертишника. – Київ: Алерта, 2015. – 294 с.
- [6] Tertyshnyk V. M. Сучасний стан експрес-аналітичних методів дослідження матеріальних об'єктів у кримінальному процесі. / V. M. Tertyshnyk, O. L. Sokolenko, A. V. Sachko // J. Chem. and Chem. Technologies. – 2019. – Vol. 27 № 1. – С. 65–70.
- [7] Дубовий О. П. Криміналістичне дослідження слідів рук / О. П. Дубовий, В. Я. Лукашенко, Я. В. Рибалко [та ін.]; ред. Я. Ю. Кондратьєв. – К.: Атака, 2000. – 152 с.

- [8] Щербаковський М. Г. Проведення та використання судових експертиз у кримінальному провадженні : монографія / М. Г. Щербаковський. – Харків: В деле, 2015. – 560 с.
- [9] Шведова О. В. Дактилоскопичні дослідження: навчальний посібник. – К.: КНТ, 2010. – 145 с.
- [10] Пясковський В. В. Криміналістика / В. В. Пясковський, Ю. М. Чорноус, А. В. Іщенко, О. О. Алексеев та ін. – К.: Центр учбової літератури, 2015. – 544 с.
- [11] Современные средства выявления следов рук. Компания «КРИМ-МАРКЕТ». [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://www.xn----8sbpijdlb6afv.xn--p1ai/images/easyblog_articles/15/sirchiepdf.pdf
- [12] Моисеева Т. Ф. Комплексное криминалистическое исследование потожировых следов человека / Т. Ф. Моисеева. – М.: ООО «Городец-издат», 2000. – 224 с.
- [13] Pounds A. The use of 1,8-Diazafluoren-9-one (DFO) for the fluorescent detection of latent fingerprints on paper. A preliminary evaluation / A. Pounds, R. Grigg, T. Mongkolaussavaratana // J. Forensic Sciences. – 1990. – Vol. 35, N 1. – P. 169–175.
- [14] Wargacki S. P. Understanding the chemistry of the development of latent fingerprints by superglue fuming / S. P. Wargacki, L. A. Lewis, M.D. Dadmun // J. Forensic Sci. – 2007. – Vol. 52, N 5. – P. 1057–1062.
- [15] The optimisation of fingermark enhancement by VMD and Lumicyano™ on thermal paper / P. B. Sherriffs, K. J. Farrugia, J. M. Fraser, B. J. Jones // Science & Justice. – 2020. Vol. 60. – P. 160–168.
- [16] Garg R.K. A new technique for visualization of latent fingerprints on various surfaces using powder from turmeric: A rhizomatous herbaceous plant (*Curcuma longa*) / R. K. Garg, H. Kumari, R. Kaur // Egyptian J. Forensic Sci. – 2011. – Vol. 1. – P. 53–57.
- [17] Bumrah G. S. Emerging latent fingerprint technologies: a review / G. S. Bumrah, R. M. Sharma, O. P. Jasuja // Egyptian J. Forensic Sci. – 2016. – Vol. 6. – P. 39–50.
- [18] Rohatgi R. Development of latent fingerprints on wet non-porous surfaces with SPR based on basic fuchsin dye / R. Rohatgi, A. K. Kapoor // Egyptian J. Forensic Sci. – 2016. – Vol. 6. – P. 179–184.
- [19] Kapoor S. Visualization of latent fingermarks using Rhodamine B: A new method / S. Kapoor, G.S. Sodhi, K. Sanjiv // Int. J. Forensic Sci. Pathology. – 2015. – Vol. 3. – P. 199–201.
- [20] Azman A. R. Relevant visualization technologies for latent fingerprints on wet objects and its challenges: a review / A. R. Azman, N. A. Mahat, R. A. Wahab [et al.] // Egyptian J. Forensic Sci. – 2019. – Vol. 9. № 23. – 13 p.
- [21] Чернявская А. Ю. Исследование взаимодействия бромфенолового синего с катионными полиакриламидами и применение его в анализе / А. Ю. Чернявская, А.Б. Вишникін, Л.А. Іваниця // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1 (65). – С. 36–47
- [22] Hedjazi M. Rapid, highly sensitive and selective spectrophotometric determination of cadmium(II) as an ion associate of tetraiodocadmiate(II) with Astra Phloxine / M. Hedjazi, A.B. Vishnikin, S.N. Khudyakova // J. Chem. Technol. – 2019. – Vol. 27, № 2. – С. 293–303.
- [23] Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу / Л.О. Іваниця, А.Ю. Чернявська, Н.І. Заболотна, А.Б. Вишнікін // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 5–12.
- [24] Vishnikin A.B. Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropoly anions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes / A.B. Vishnikin, M.E.A. Al-Shwaiyat, S.I. Okovytyy [et al.] // In «Scientific developments and achievements». – London: Science Publishing, 2018. – P. 181–208.
- [25] Crime-lite forensic light sources. Foster + Freeman. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.fosterfreeman.com/forensic-light-sources.html>.
- [26] Scenescope RUVIS 29MP System. SPEX Forensics [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://spexforensics.com/products/item/scenescope-ruvvis-29mp-system>.

References

- [1] Averyanova, T. V. (2008). [*Forensics: General Theory Course*]. Moscow: Norma (in Russian).
- [2] Lukyanchikov, E. D. (2005). [*Methodological ambush of informational care for medical care: monograph*]. Kyiv: National Academy of Internal Reference of Ukraine, 2005 (in Ukrainian).
- [3] Lukyanchikov, E. D., Lukyanchikov, B. E. (2000). [Improvement of procedural means of collecting forensic information]. *Scientific Bulletin of the Dnipropetrovsk Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine*. (2), 171–179 (in Ukrainian).
- [4] Pyrih, I. V. (2015). [*Theoretical and applied problems of expert support of pre-trial investigation: monograph*]. Dnipropetrovsk: Lira (in Ukrainian).
- [5] Antonov, K. V., Sachko, O. V., Tertyshnyk, V. M., Uvarov, V. G. (2015). [Evidence theory: a textbook]. Ed. V. M. Tertyshnyk. Kyiv: Alerta (in Ukrainian).
- [6] Tertyshnyk, V. M., Sokolenko, O. L., Sachko, A. V. (2019). [State-of-the-art of express analytical methods of research of material object criminal process]. *J. Chem. and Chem. Technologies*, 27(1), 65–70 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/081907>
- [7] Duboviy, O. P., Lukashenko, V. Ya., Rybalko, Ya. V., Tymoshenko, P. Yu., Chornobay, L. M. (2000). [*Forensic examination of handprints*]. Ya. Yu. Kondratyev (Ed.). Kyiv: Ataka (in Ukrainian).
- [8] Shcherbakovskyi, M. G. (2015). [*Conducting and using forensic examinations in criminal proceedings: a monograph*]. Kharkiv: V dele (in Ukrainian).
- [9] Shvedova, O. V. (2010) [Dactyloscopic research]: a textbook. K.: KNT (in Ukrainian).
- [10] Piaskovskiy, V. V., Chornous, Yu. M., Ishchenko, A. V., Aliksieiev, O. O. (2015). B. B. [*Criminalistics*]. Kyiv: Tsentr uchbovoi literatury [in Ukrainian].
- [11] Modern means of detecting handprints. CRIME MARKET https://www.xn----8sbpijdlb6afv.xn--p1ai/images/easyblog_articles/15/sirchiepdf.pdf
- [12] Moiseeva, T. F. (2000). [*Comprehensive forensic investigation of human fingerprints*]. Moscow: ООО «Horodets-izdat» (in Russian).
- [13] Pounds, A., Grigg, R., Mongkolaussavaratana, T. (1990). The use of 1,8-Diazafluoren-9-one (DFO) for the fluorescent detection of latent fingerprints on paper. A preliminary evaluation. *J. Forensic Sci.* 35 (1), 169–175. <https://doi.org/10.1520/JFS128131>
- [14] Wargacki, S. P., Lewis, L. A., Dadmun, M.D. (2007). Understanding the chemistry of the development of latent fingerprints by superglue fuming. *J. Forensic Sci.* 52(5), 1057–1062. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00527.x>
- [15] Sherriffs, P. B., Farrugia, K. J., Fraser, J. M., Jones, B. J. (2020). The optimisation of fingermark enhancement by VMD and Lumicyano™ on thermal paper. *Science & Justice* 60, 160–168.

- <https://doi.org/10.1016/j.scius.2019.10.004>
- [16] Garg R.K. A new technique for visualization of latent fingerprints on various surfaces using powder from turmeric: A rhizomatous herbaceous plant (*Curcuma longa*) / R. K. Garg, H. Kumari, R. Kaur // *Egyptian J. Forensic Sci.* – 2011. – Vol. 1. – P. 53-57. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2011.04.011>
- [17] Bumbrach, G. S., Sharma, R. M., Jasuja, O. P. (2016). Emerging latent fingerprint technologies: a review. *Egyptian J. Forensic Sci.* 6, 39–50. <https://doi.org/10.2147/RRFMS.S94192>
- [18] Rohatgi, R., Kapoor, A. K. (2016). Development of latent fingerprints on wet non-porous surfaces with SPR based on basic fuchsin dye. *Egyptian J. Forensic Sci.* 6, 179–184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.05.007>
- [19] Kapoor, S., Sodhi, G.S., Sanjiv, K. (2015). Visualization of latent fingermarks using Rhodamine B: A new method. *Int. J. Forensic Sci. Pathology.* 3, 199-201. <http://dx.doi.org/10.19070/2332-287X-1500048>
- [20] Azman, A. R., Mahat, N. A., Wahab, R. A., Ahmad, W. A., Huri, M. A. M., Hamzah, H. H. (2019). Relevant visualization technologies for latent fingerprints on wet objects and its challenges: a review. *Egyptian J. Forensic Sci.* 9, 13 p. <https://doi.org/10.1186/s41935-019-0129-3>
- [21] Chernavskaya, A. Yu., Vishnikin A.B., Ivanitsa, L.O. (2018). Investigation of interaction of bromphenol blue with cationic polyacrylamides and its use in analysis. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 23 (1), 36–47. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).122686](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).122686) (in Ukrainian)
- [22] Hedjazi M., Vishnikin A. B., Khudyakova S. N. (2019). Rapid, highly sensitive and selective spectrophotometric determination of cadmium(II) as an ion associate of tetraiodocadmiate(II) with Astra Phloxine. *J. Chem. Technologies.* 27(2), 293–303. <https://doi.org/10.15421/081930>
- [23] Ivanitsa, L.O., Chernyavskaya, A. Yu., Zabolotna, N.I., Vishnikin, A.B. (2018). Spectrophotometric determination of polyacrylamide type flocculants. *Methods and Objects of Chemical Analysis.* 13 (1), 5–12. <https://doi.org/10.17721/moca.2018.5-12> (in Ukrainian)
- [24] Vishnikin, A.B., Al-Shwaiyat, M.E.A., Okovytyy, S.I., Chernavskaya, A.Yu., Hedjazi, M. (2018). Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropoly anions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes. In «Scientific developments and achievements». London: Sciemcee Publishing.
- [25] Crime-lite forensic light sources. Foster+ Freeman / web-site. <http://www.fosterfreeman.com/forensic-light-sources.html>
- [26] ScenesCope RUVIS 29MP System. SPEX Forensics. <https://spexforensics.com/products/item/scenescope-ruvis-29mp-system>



UDK 541.123.3

PHASE RELATIONS IN THE SYSTEM TERNARY BASED ON CERIA, ZIRCONIA AND YTTERBIA AT 1500 °C

Oksana A. Kornienko, Olena R. Andrievskaya, Hanna K. Barshchetskaya

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine

Received 26 August 2020; accepted 10 September 2020, available online 4 November 2020

Abstract

Based on the results of studying the synthesized samples by X-ray phase analysis, the isothermal section of the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C has been constructed. In this temperature new ordering of intermediate phases was not confirmed. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on tetragonal (T) modification ZrO_2 , cubic (C) modification Yb_2O_3 and cubic with fluorite-type structure (F) modifications CeO_2 (ZrO_2), as well as intermediate phase with orthorhombic structure $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ) were determined. The maximal solubility of ceria in δ -phase is 12 mol. % be along the section $\text{CeO}_2\text{-(60 mol \% ZrO}_2\text{-40 mol \% Yb}_2\text{O}_3\text{)}$. The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions of compositions for the systems were determined. In the zirconia-rich corner, the solid solutions based on tetragonal modification of ZrO_2 are formed. The solubility of Yb_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to ~0.5 mol %, as evidenced by XRD analysis results. The solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- ZrO_2 under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- ZrO_2 . The lattice parameters of the intermediate phase with orthorhombic structure $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ) vary from $a = 0.9654$ nm, $c = 0.8935$ nm for the composition, containing 59.4 mol % ZrO_2 -1 mol. % CeO_2 -39.6 mol % Yb_2O_3 to $a = 0.9742$ nm, $c = 0.9012$ nm for the composition (F + δ), containing 51 mol % ZrO_2 -15 mol % CeO_2 -34 mol % Yb_2O_3 and to $a = 0.9759$ nm, $c = 0.9028$ nm for the composition (F + C + δ), containing 48 mol % ZrO_2 -20 mol % CeO_2 -32 mol % Yb_2O_3 . The isothermal section of the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C contains one three-phase region (F+C+ δ), four single-phase regions (F- CeO_2 (ZrO_2), T- ZrO_2 , δ , C- Yb_2O_3) and four two-phase regions (C+F, C+ δ , F+ δ , F+T).
Keywords: phase equilibrium; phase diagram; solid solution; lattice parameter.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ЦЕРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ЗА 1500 °C

Оксана А. Корнієнко, Олена Р. Андрієвська, Ганна К. Барщевська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна

Анотація

За результатами рентгенофазового аналізу досліджених зразків побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °C. Нових фаз при зазначеній температурі не виявлено. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) модифікації із структурою типу флюориту ZrO_2 (CeO_2), тетрагональної (T) модифікації ZrO_2 , кубічної (C) модифікації Yb_2O_3 , а також упорядкованої фази $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ), що кристалізується в ромбоєдричній структурі. Гранична розчинність оксиду церію в δ -фазі складає 12 мол.% за перерізом $\text{CeO}_2\text{-(60 мол.% ZrO}_2\text{-40 мол.% Yb}_2\text{O}_3\text{)}$. Параметри елементарної комірки упорядкованої δ -фази змінюються від $a = 0.9654$ нм, $c = 0.8935$ нм для однофазного зразка, що містить 59.4 мол.% ZrO_2 -1 мол.% CeO_2 -39.6 мол.% Yb_2O_3 до $a = 0.9742$ нм, $c = 0.9012$ нм для двофазного зразка (F + δ), що містить 51 мол.% ZrO_2 -15 мол.% CeO_2 -34 мол.% Yb_2O_3 та до $a = 0.9759$ нм, $c = 0.9028$ нм для трифазного зразка (F + C + δ), що містить 48 мол.% ZrO_2 -20 мол.% CeO_2 -32 мол.% Yb_2O_3 . Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °C характеризується наявністю однієї трифазної (C + F + δ), чотирьох однофазних (F- CeO_2 (ZrO_2), T- ZrO_2 , δ , C- Yb_2O_3) і чотирьох двофазних (C + F, C + δ , F + δ , F + T) областей.

Ключові слова: фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток.

*Corresponding author: e-mail address: Kornienkookksana@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082015

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ 1500 °С

Оксана А. Корниенко, Елена Р. Андриевская, Анна К. Барщевская

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина

Аннотация

По результатам рентгенофазового анализа исследованных образцов, построено изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы ZrO_2 - CeO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1500 °С. Новых фаз при указанной температуре не выявлено. Установлено, что в системе образуются поля твердых растворов на основе кубической (F) модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 (CeO_2), тетрагональной (T) модификации ZrO_2 , кубической (C) модификации Yb_2O_3 , а также упорядоченной фазы $Zr_3Yb_4O_{12}$ (δ), которая кристаллизуется в ромбоэдрической структуре. Предельная растворимость оксида церия в δ -фазе составляет 12 мол.% вдоль сечения CeO_2 -(60 мол.% ZrO_2 -40 мол.% Yb_2O_3). Параметры элементарной ячейки упорядоченной δ -фазы изменяются от $a = 0.9654$ нм, $c = 0.8935$ нм для однофазного образца содержащего 59.4 мол.% ZrO_2 -1 мол.% CeO_2 -39.6 мол.% Yb_2O_3 до $a = 0.9742$ нм, $c = 0.9012$ нм для двухфазного образца (F + δ), содержащего 51 мол.% ZrO_2 -15 мол.% CeO_2 -34 мол.% Yb_2O_3 и до $a = 0.9759$ нм, $c = 0.9028$ нм для трехфазного образца (F + C + δ), содержащего 48 мол.% ZrO_2 -20 мол.% CeO_2 -32 мол.% Yb_2O_3 . Изотермическое сечение диаграммы состояния системы ZrO_2 - CeO_2 - Yb_2O_3 при 1500 °С характеризуется наличием одной трехфазной (C + F + δ), четырех однофазных (F- CeO_2 (ZrO_2), T- ZrO_2 , δ , C- Yb_2O_3) и четырех двухфазных (C + F, C + δ , F + δ , F + T) областей.

Ключевые слова: фазовые равновесия; диаграмма состояния; твердые растворы; периоды кристаллических решеток

Вступ

Темпи розвитку сучасних технологій потребують створення матеріалів з підвищеними характеристиками. Матеріали на основі цирконій (IV) оксиду, стабілізованого оксидами Ln_2O_3 , можуть бути використані для створення функціональної та конструкційної кераміки. [1–4]. Діаграма стану системи ZrO_2 - CeO_2 - Yb_2O_3 є фізико-хімічною основою для створення матеріалів конструкційного та функціонального призначення. Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі оксидів цирконію, церію та іттербію у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі ZrO_2 - CeO_2 - Yb_2O_3 . Фазові співвідношення в обмежуючих подвійних системах ZrO_2 - Yb_2O_3 і CeO_2 - Yb_2O_3 досліджено в [5–25].

На основі проведеного літературного огляду встановлено, що діаграму стану системи ZrO_2 - CeO_2 досліджено в роботах [5–8]. В області температур ≤ 1500 °С вказаної системи утворюються поля гомогенності на основі моноклінної M- ZrO_2 (0 до 1 мол.% CeO_2) при 1100 °С, тетрагональної T- ZrO_2 (0 до 18 мол.% CeO_2) та (2 до 18 мол.% CeO_2) при 1500 та 1100 °С відповідно. Утворення кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- CeO_2 спостерігається в концентраційному інтервалі 56 до 100 мол.% CeO_2 при 1500 °С і від 73 до 100 мол.% CeO_2 при 1100 °С. Зазначені тверді розчини розділені між собою двофазними полями (F+T) та (M+T), відповідно [8].

Фазові рівноваги в системі CeO_2 - Yb_2O_3 досліджено в [9–12]. Елементи діаграми стану подвійної системи наведено в [11; 12]. Встановлено, що для подвійної системи CeO_2 - Yb_2O_3 характерно утворення граничних твердих розчинів з кубічною структурою двох типів: F- CeO_2 та C- Yb_2O_3 , між вказаними твердими розчинами спостерігається утворення двофазної області (C + F) [11; 12]. Гранична розчинність Yb_2O_3 в F-модифікації CeO_2 складає 25 мол.% при 1500 °С. Гетерогенна область розташована в концентраційному інтервалі 10–75 мол.% CeO_2 при 1500 °С [12].

Фазові рівноваги у подвійній системі ZrO_2 - Yb_2O_3 досліджено в [13–25]. Ліквідус системи характеризується наявністю максимуму при 2820 °С та 25 мол.% Yb_2O_3 , а також мінімуму при 2400 °С та 85 мол.% Yb_2O_3 . На ліквідусі знайдено перитектичну точку з координатами 2460 °С та 79 мол.% Yb_2O_3 , в якій склад рідкої фази бере участь у перитектичному перетворенні $L + F \rightleftharpoons C$. Для даної системи характерно утворення областей гомогенності твердих розчинів на основі M- ZrO_2 , T- ZrO_2 , F- ZrO_2 , а також C- Yb_2O_3 і упорядкованої δ -фазы ($Zr_3Yb_4O_{12}$), що кристалізується в ромбоэдричній структурі. При температурі вище 1630 °С δ -фаза переходить у дефектну структуру типу флюориту F- ZrO_2 [25].

У даній роботі вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO_2 - CeO_2 - Yb_2O_3 при 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій.

Результати та їх обговорення

Як вихідні речовини використовували нітрати цирконію $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ та церію $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, а також оксид Yb_2O_3 . Попередньо вихідні оксиди просушували в муфелі при 200 °C (2 год). Для приготування шихт використовували концентраційний крок 1 - 5 мол%. Синтезовані порошки пресували в таблетки $\varnothing = 5$ мм, $h = 4-5$ мм під тиском 10–30 МПа. Отримані зразки піддавали двоступеневій термообробці: прожарювання в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °C протягом 1679 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ($MoSi_2$) при 1500 °C протягом 150 год у повітрі, в результаті якого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно з діаграмою стану системи. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град/хв. Відпал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом з піччю.

На установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK α -випромінювання, Ni-фільтр) проведено рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків. Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Для ідентифікації результатів РФА використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Склади для дослідження фазових рівноваг в потрібній системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при температурі 1500 °C розташовані вздовж п'яти перерізів: ZrO_2 –(50 мол.% CeO_2 –50 мол.% Yb_2O_3), ZrO_2 –(15 мол.% CeO_2 –85 мол.% Yb_2O_3), ZrO_2 –(85 мол.% CeO_2 –15 мол.% Yb_2O_3), CeO_2 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% Yb_2O_3), Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% CeO_2) та ізоконцентрати 20 мол.% ZrO_2 . Експериментальні точки показано на рис. 1.

У потрібній системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при 1500 °C не встановлено утворення нових фаз. При дослідженій температурі в системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 утворюються поля твердих розчинів на основі тетрагональної (Т) модифікації ZrO_2 , кубічної (С) модифікації Yb_2O_3 , кубічної модифікації з структурою типу флюориту (F) CeO_2 (ZrO_2) та упорядкованої фази $Zr_3Yb_4O_{12}$ (δ), що кристалізується в ромбоєдричній структурі.

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при 1500 °C (рис. 1). У табл. наведено хімічний та фазовий склад зразків, а також параметри елементарних комірок твердих розчинів, що утворюються в даній системі.

За допомогою концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок (рис. 2–8). та даних про фазовий склад зразків визначали межі областей гомогенності.

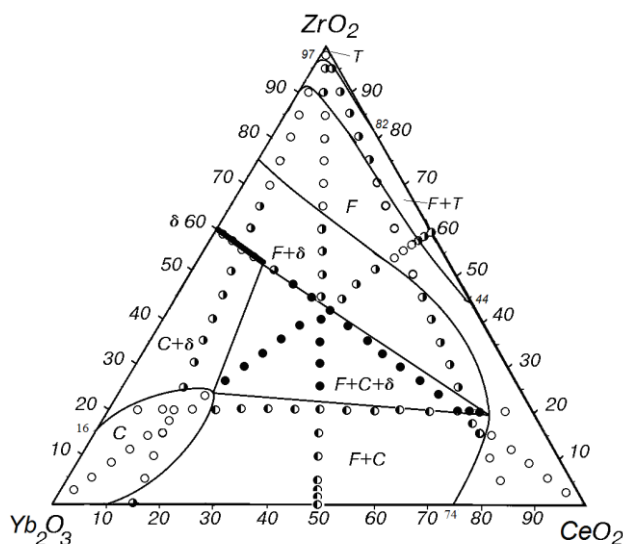


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при температурі 1500 °C (○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки)

Fig. 1 Isothermal section at 1500 °C for the system ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 (○ – single-phase samples, ◐ – two-phase samples, ● – three-phase samples)

Тверді розчини на основі Т- ZrO_2 утворюються в куті діаграми з великою концентрацією цирконій (IV) оксиду. Вузьке

поле твердих розчинів на основі Т- ZrO_2 розташоване вздовж граничної подвійної системи ZrO_2 – CeO_2 (0–18 мол.% CeO_2).

Розчинність Yb_2O_3 в T-ZrO_2 становить ~ 1 мол.%, що підтверджено даними РФА. При використаних режимах охолодження тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 не загартовуються. На дифрактограмах, отриманих при кімнатній температурі, присутні лінії, характерні для моноклінної (М) модифікації цирконій (IV) оксиду. Часткову стабілізацію Т-фази спостерігали за перерізом ZrO_2 –(85 мол.% CeO_2 –15 мол.% Yb_2O_3) для ряду складів, що містять 95, 90 та 80 мол.% ZrO_2 відповідно. Повністю стабілізовану тетрагональну модифікацію T-ZrO_2 знайдено у двофазних зразках за перерізом Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% CeO_2) у складах, що містять від 1 до 5 мол.% Yb_2O_3 . Наявність двофазної області (F + T) було визначено наступними складами: за перерізом ZrO_2 –(85 мол.% CeO_2 –15 мол.% Yb_2O_3) у зразках, що містять 65, 70 мол.% ZrO_2 –однофазні (F); 75, 95 мол.% ZrO_2 – двофазні (F + T) та перерізом Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% CeO_2) у зразках, що містять 5 мол.% Yb_2O_3 – двофазний (F– CeO_2 + T– ZrO_2) і 10 мол.% Yb_2O_3 – однофазний (F– CeO_2), (табл.).

В області з низьким вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікації ітербій (III) оксиду, які мають значну протяжність. Поле твердих розчинів на основі С– Yb_2O_3 вигнуто в бік обмежуючої подвійної системи ZrO_2 – CeO_2 . Границя області гомогенності С-модифікації Yb_2O_3 проходить від відповідних координат у обмежуючих подвійних системах CeO_2 – Yb_2O_3 (0–12 мол.% CeO_2) і ZrO_2 – Yb_2O_3 (0–16 мол.% ZrO_2). Гранична розчинність С-фази за перерізом Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% CeO_2) становить 24 мол.% ZrO_2 (рис. 1). Параметри елементарної комірки при цьому змінюються від $a = 1.0425$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1.0447$ нм для трифазного зразка (С + F + δ), що містить 27 мол.% ZrO_2 –18 мол.% CeO_2 –55 мол.% Yb_2O_3 . Розчинність церій (IV) оксиду в С– Yb_2O_3 вздовж ізоконцентрати 20 мол.% ZrO_2 досягає 20 мол.% CeO_2 . Параметри елементарної комірки твердих розчинів на основі С– Yb_2O_3 вздовж ізоконцентрати 20 мол.% ZrO_2 змінюються від $a = 1.0418$ нм для твердого розчину, що містить 20 мол.% ZrO_2 –5 мол.% CeO_2 –75 мол.% Yb_2O_3 до $a = 1.0447$ нм для двофазного зразка (С + F), що містить 20 мол.% ZrO_2 –20 мол.% CeO_2 –60 мол.% Yb_2O_3 (табл.).

Протяжність області гомогенності С-фази визначено за даними рентгенограм зразків наступних складів: за перерізом ZrO_2 –(15 мол.% CeO_2 –85 мол.% Yb_2O_3) в інтервалі концентрацій від 5 до 20 мол.% ZrO_2 –

однофазні (С), 25 мол.% ZrO_2 – двофазний–(С + δ); за перерізом Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% CeO_2) від 60 до 65 мол.% Yb_2O_3 –однофазні (С), 55 мол.% Yb_2O_3 –трифазний (С+ F + δ); вздовж ізоконцентрати 20 мол.% ZrO_2 –5 мол.% CeO_2 –однофазний (С), 20 мол.% CeO_2 –двофазний (С + F).

Утворення твердих розчинів заміщення супроводжується зарядовою компенсацією, оскільки іон Yb^{3+} заміщується на іони Ce^{4+} (Zr^{4+}) і компенсація збиткового позитивного заряду відбувається шляхом розміщення іонів Оксигену в міжвузлях, або шляхом захоплення електронів. Розчинність Ce^{4+} та Zr^{4+} у кристалічній ґратці кубічного твердого розчину С-типу пов'язана зі стеричним фактором як для подвійних граничних систем, так і для представленої потрібної системи. Оскільки Ce^{4+} характеризується більшим іонним радіусом (0.090 нм) у порівнянні з Zr^{4+} (0.079 нм) та Yb^{3+} (0.086), то при утворенні твердого розчину на основі С– Yb_2O_3 процес заміщення іонів Yb^{3+} на Ce^{4+} з термодинамічної точки зору протікатиме дещо складніше в порівнянні з Zr^{4+} . Внаслідок цього гранична розчинність CeO_2 в кубічному твердому розчині С-типу становить 18 мол.%, в той час як максимальна розчинність ZrO_2 дещо більша та становить 24 мол.% у потрібній системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при 1500 °С.

У дослідженому ізотермічному перерізі найбільшу протяжність має область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації церій (цирконій) (IV) оксиду з структурою типу флюориту (F). Фази F– CeO_2 (ZrO_2) утворюють безперервний ряд твердих розчинів та існують у рівновазі з усіма фазами, що спостерігаються в системі. Границі області гомогенності F-фази простягаються від відповідних координат у обмежуючих подвійних системах CeO_2 – Yb_2O_3 (74–100 мол.% CeO_2), ZrO_2 – CeO_2 (0–44 мол.% ZrO_2) і ZrO_2 – Yb_2O_3 (75–90 мол.% ZrO_2). Слід зазначити, що в концентраційному інтервалі від 20 до 40 мол.% ZrO_2 відбувається звуження області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту. Зазначене звуження, напевно, пов'язано з переходом від кубічних твердих розчинів на основі F– CeO_2 до F– ZrO_2 .

Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів із структурою типу флюориту показано на рис. 2, 3, 5. Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту F– CeO_2 за перерізом CeO_2 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% Yb_2O_3) змінюються від $a = 0.5393$ нм для

однофазного зразка, що містить 3 мол.% ZrO_2 –95 мол.% CeO_2 –2 мол.% Yb_2O_3 до $a = 0.5334$ нм для двофазного зразка (C + F), що містить 18 мол.% ZrO_2 –70 мол.% CeO_2 –12 мол.% Yb_2O_3 та до $a = 0.5326$ нм для трифазного зразка (C + F + δ), що містить 21 мол.% ZrO_2 –65 мол.% CeO_2 –14 мол.% Yb_2O_3 (рис. 5). За перерізом ZrO_2 –(85 мол.% CeO_2 –15 мол.% Yb_2O_3) параметри елементарної комірки F- CeO_2 змінюються від $a = 0.5366$ нм для твердого розчину, що містить 5 мол.% ZrO_2 –80.75 мол.% CeO_2 –14.25 мол.% Yb_2O_3 до $a = 0.5356$ нм для двофазного зразка (C + F), що містить 10 мол.% ZrO_2 –76.5 мол.% CeO_2 –13.5 мол.% Yb_2O_3 , до $a = 0.5323$ нм для трифазного зразка (F + C + δ), що містить 20 мол.% ZrO_2 –63.75 мол.% CeO_2 –11.25 мол.% Yb_2O_3 , а також до $a = 0.5320$ нм для двофазного зразка (F + δ), що містить 25 мол.% ZrO_2 –63.75 мол.% CeO_2 –11.25 мол.% Yb_2O_3 (табл., рис. 2).

Вздовж ізоконцентрати 20 мол. % ZrO_2 параметри <F- CeO_2 > змінюються від $a = 0.5351$ нм для твердого розчину, що містить 80 мол.% CeO_2 до $a = 0.5325$ нм для трифазного зразка (F + C + δ), що містить 70 мол.% CeO_2 та до $a = 0.5316$ нм для двофазного зразка (F + C), що містить 60 мол.% CeO_2 (табл.). Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту F- ZrO_2 за перерізом ZrO_2 –(15 мол.% CeO_2 –85 мол.% Yb_2O_3) змінюються від $a = 0.5123$ нм для граничного двофазного складу (T + F), що містить 95 мол.% ZrO_2 до $a = 0.5130$ нм для твердого розчину (F – ZrO_2), що містить 90 мол.% ZrO_2 та до $a = 0.5174$ нм для двофазного зразка (F + δ), що містить 65 мол.% ZrO_2 . За перерізом ZrO_2 –(50 мол.% CeO_2 –50 мол.% Yb_2O_3) параметри <F-

ZrO_2 > змінюються від $a = 0.5142$ нм для граничного складу твердого розчину (F- ZrO_2), що містить 85 мол.% ZrO_2 –7.5 мол.% CeO_2 –7.5 мол.% Yb_2O_3 до $a = 0.5193$ нм для двофазного зразка (F + δ), що містить 60 мол.% ZrO_2 –20 мол.% CeO_2 –20 мол.% Yb_2O_3 (табл., рис. 3). З використанням концентраційну залежність параметрів елементарних комірок F-фази встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі F- ZrO_2 простягається від 64 до 89 мол.% ZrO_2 за перерізом ZrO_2 –(50 мол.% CeO_2 –50 мол.% Yb_2O_3) (рис 3).

Фаза зі структурою типу флюориту присутня у двофазних (C + F), (T + F), (F + δ) і трифазній (F + C + δ) областях.

У потрійній системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при температурі 1500 °C присутня упорядкована фаза ромбоєдричної структури. Гранична розчинність церій (IV) оксиду в δ -фазі складає 12 мол.% за перерізом CeO_2 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% Yb_2O_3). Область гомогенності на основі ZrO_2 у δ -фази, так саме, як і у подвійній системі ZrO_2 – Yb_2O_3 , відсутня. Фазовий склад зразків однозначно інтерпретується даними рентгенівського аналізу (табл.). Параметри елементарної комірки упорядкованої δ -фази змінюються від $a = 0.9654$ нм, $c = 0.8935$ нм для однофазного зразка, що містить 59.4 мол.% ZrO_2 –1 мол.% CeO_2 –39.6 мол.% Yb_2O_3 до $a = 0.9742$ нм, $c = 0.9012$ нм для двофазного зразка (F + δ), що містить 51 мол.% ZrO_2 –15 мол.% CeO_2 –34 мол.% Yb_2O_3 та до $a = 0.9759$ нм, $c = 0.9036$ нм для трифазного зразка (F + C + δ), що містить 48 мол.% ZrO_2 –20 мол.% CeO_2 –32 мол.% Yb_2O_3 (табл.).

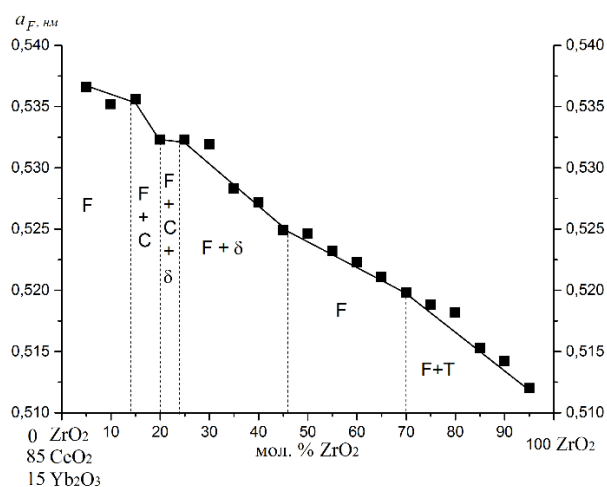


Рис. 2 Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом ZrO_2 –(85 мол.% CeO_2 –15 мол.% Yb_2O_3) у системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 після відпау зразків при 1500 °C
Fig. 2 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the ZrO_2 –(85 mol % CeO_2 –15 mol % Yb_2O_3) section in the system ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 heat treated at 1500 °C

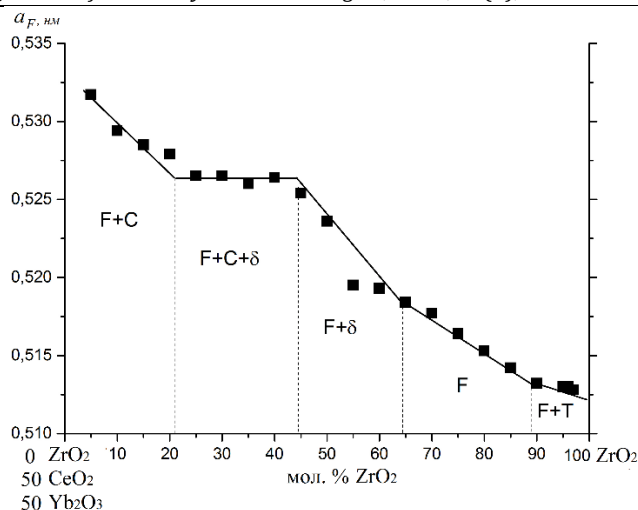


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом ZrO_2 –(50 мол.% CeO_2 –50 мол.% Yb_2O_3) у системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 після відпалу зразків при 1500 °C
 Fig. 3. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the ZrO_2 –(50 mol% CeO_2 –50 mol% Yb_2O_3) section in the system ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 heat treated at 1500 °C

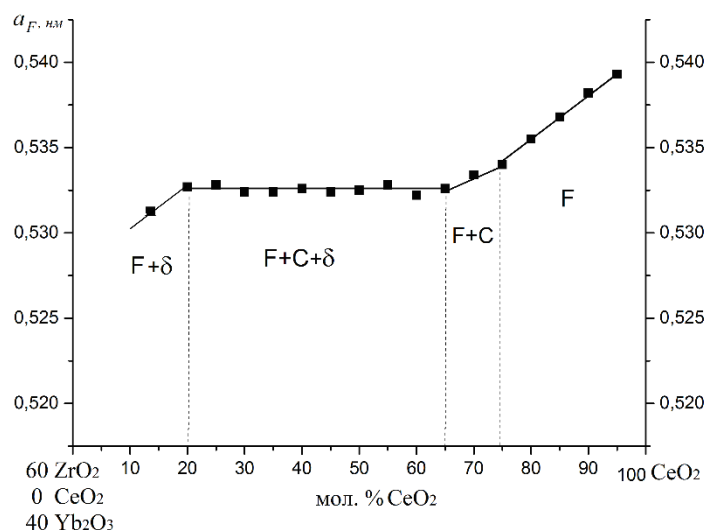


Рис. 4. – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F- CeO_2 , ●) за перерізом CeO_2 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% Yb_2O_3) у системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 після відпалу зразків при 1500 °C
 Fig. 4. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the CeO_2 –(60 mol% CeO_2 –40 mol% Yb_2O_3) section in the system ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 heat treated at 1500 °C

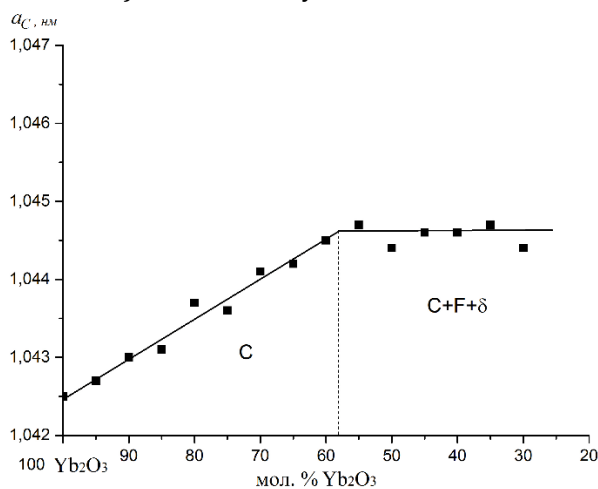


Рис. 5. – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів C- Yb_2O_3 , за перерізом Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол.% CeO_2) після відпалу зразків при 1500 °C
 Fig. 5 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on C- Yb_2O_3 along the Yb_2O_3 –(60 mol% ZrO_2 –40 mol% CeO_2) section in the system ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 heat treated at 1500 °C

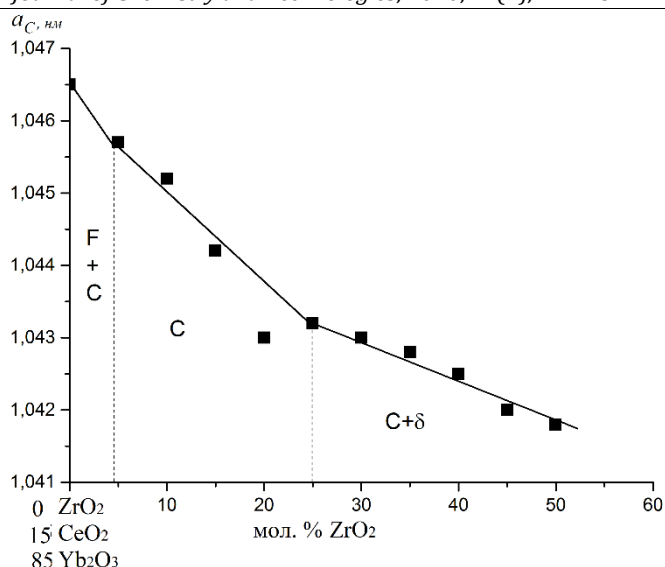


Рис. 6. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів C-Yb₂O₃ за перерізом ZrO₂–(15 мол.% CeO₂–85 мол.% Yb₂O₃) після відпалу зразків при 1500 °C

Fig. 6 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on C-Yb₂O₃ along the ZrO₂–(15 mol% CeO₂–85 mol% Yb₂O₃) section in the system ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ heat treated at 1500 °C

Отже, з отриманих даних щодо будови ізотермічного перерізу діаграми стану потрійної системи ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ випливає, що за температури 1500 °C утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі вихідних компонентів різної протяжності, а також упорядкована δ-фаза. Найбільшу площу ізотермічного перерізу займають тверді розчини типу флюориту. Область гомогенності кубічних твердих розчинів на основі C-Yb₂O₃ направлена у бік кубічних розчинів типу флюориту, оскільки вони мають подібну структуру кристалічних ґраток. Незначну площу ізотермічного перерізу займають області гомогенності на основі твердого розчину T-ZrO₂ та упорядкованої фази Zr₃Yb₄O₁₂ (δ).

Висновки

За допомогою методу рентгенофазового аналізу вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ та

побудовано ізотермічний переріз зазначеної діаграми стану при 1500 °C. Внаслідок термодинамічної стабільності упорядкованої фази Zr₃Yb₄O₁₂ (δ) ізотермічний переріз потрійної діаграми стану потрійної системи ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ характеризується наявністю однієї трифазної області (C + F + δ). Гранична розчинність церій (IV) оксиду в δ- фазі складає 12 мол.% за перерізом CeO₂–(60 мол.% ZrO₂–40 мол.% Yb₂O₃). Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ за 1500 °C характеризується утворення безперервного ряду твердих розчинів на основі фази типу флюориту. Отримані результати можуть бути використані для вибору оптимальних складів з метою одержання нових керамічних матеріалів з покращеними властивостями конструкційного та функціонального призначення.

Table
Phase Composition and Lattice Parameters of the Phases in the ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ System, Annealed at 1500°C for 150 h in Air (X-Ray Diffraction (XRD) Data)

Таблиця
Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи ZrO₂–CeO₂–Yb₂O₃ після випалу зразків за 1500 °C, 150 год. (за даними РФА)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм за даними РФА	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)	
ZrO ₂	CeO ₂	Yb ₂ O ₃		<F>	<C>
				<i>a</i>	<i>a</i>
1	2	3	4	5	6
Переріз ZrO ₂ - (50 мол. % CeO ₂ - 50 мол. % Yb ₂ O ₃)					
5	47.5	47.5	<F-CeO ₂ > + <C-Yb ₂ O ₃ >	0.5317	-
10	45	45	<F-CeO ₂ > + <C-Yb ₂ O ₃ >	0.5294	-
15	42.5	42.5	<F-CeO ₂ > + <C-Yb ₂ O ₃ >	0.5285	-

Продовження таблиці					
1	2	3	4	5	6
20	40	40	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$	0.5279	-
25	37.5	37.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	0.5265	-
30	35	35	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	0.5265	-
35	32.5	32.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	0.5260	-
40	30	30	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	0.5264	-
45	27.5	27.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$	0.5236	-
50	25	25	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$	0.5236	-
55	22.5	22.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$	0.5195	-
60	20	20	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$	0.5193	-
65	17.5	17.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5184	-
70	15	15	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5177	-
75	12.5	12.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5164	-
80	10	10	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5153	-
85	7.5	7.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5142	-
90	5	5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$ ($a = 0.5120, c = 0.5137$)	0.5132	-
95	2.5	2.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \downarrow + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$ осн.	0.5130	-
96	2	2	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \downarrow$	0.5130	-
97	1.5	1.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ сл. $\downarrow\downarrow$	0.5128	-
98	1	1	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$	-	-
99	0.5	0.5	$\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$	-	-
Переріз ZrO_2 - (15 мол. % CeO_2 - 85 мол. % Yb_2O_3)					
5	14.25	80.45	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0457
10	13.5	76.5	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0452
15	12.75	72.25	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0442
20	12	68	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$	-	1.0430
25	11.25	63.75	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	-	1.0432
30	10.5	59.5	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	-	1.0430
35	9.75	55.25	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	-	1.0428
40	9	51	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	-	1.0425
45	8.25	46.75	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	-	1.0420
50	7.5	42.5	$\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	-	1.0418
55	6.75	38.25	δ	-	-
60	6	34	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$	0.5177	-
65	5.25	29.75	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$	0.5174	-
70	4.5	25.5	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5166	-
75	3.75	21.25	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5155	-
80	3	17	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5145	-
85	2.25	12.75	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5135	-
90	1.5	8.25	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$	0.5130	-
95	0.75	4.25	$\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$	0.5123	-
Переріз ZrO_2 - (85 мол. % CeO_2 - 15 мол. % Yb_2O_3)					
5	80.75	14.25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5366	-
10	76.5	13.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5352	-
15	72.5	12.75	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$	0.5356	-
20	68	12	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$	0.5323	-
25	63.75	11.25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$	0.5323	-
30	59.5	10.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$	0.5319	-
35	55.25	9.75	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$	0.5283	-
40	51	9	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$	0.5272	-
45	46.75	8.25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$	0.5249	-
50	42.5	7.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5246	-
55	38.25	6.75	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5232	-
60	34	6	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5223	-
65	29.75	5.25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5211	-
70	25.5	4.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$	0.5198	-
75	21.25	3.75	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$ ($a = 0.5138, c = 0.5178$)	0.5188	-
80	17	3	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$ ($a = 0.5136, c = 0.5181$)	0.5182	-
85	12.75	2.25	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$ ($a = 0.5129, c = 0.5170$)	0.5153	-
90	8.5	1.5	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$ ($a = 0.5129, c = 0.5167$)	0.5142	-
95	4.25	0.75	$\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$ ($a = 0.5125, c = 0.5176$)	0.5120	-
Переріз CeO_2 - (60 мол. % ZrO_2 - 40 мол. % Yb_2O_3)					
59.4	1	39.6	δ ($a = 0.9654, c = 0.8935$)	-	-
58.8	2	39.2	δ ($a = 0.9665, c = 0.8942$)	-	-

				Продовження таблиці	
1	2	3	4	5	6
58.2	3	38.8	δ ($a = 0.9664$, $c = 0.8948$)	-	-
57.6	4	38.4	δ ($a = 0.9676$, $c = 0.8956$)	-	-
57	5	38	δ ($a = 0.9684$, $c = 0.8966$)	-	-
54	10	36	δ ($a = 0.9720$, $c = 0.8994$)	-	-
51	15	34	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$ ($a = 0.9742$, $c = 0.9012$)	0.5318	-
48	20	32	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ($a = 0.9759$, $c = 0.9036$)	0.5327	-
45	25	30	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ($a = 0.9762$, $c = 0.9035$)	0.5328	-
42	30	28	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ($a = 0.9813$, $c = 0.9028$)	0.5324	-
39	35	26	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ($a = 0.9629$, $c = 0.9160$)	0.5324	-
36	40	24	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ($a = 0.9672$, $c = 0.8958$)	0.5326	-
33	45	22	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ($a = 0.9694$, $c = 0.8977$)	0.5324	-
30	50	20	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5325	-
27	55	18	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5328	-
24	60	16	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5322	-
21	65	14	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5326	-
18	70	12	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle$	0.5334	-
15	75	10	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5340	-
12	80	8	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5355	-
9	85	6	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5368	-
6	90	4	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5382	-
3	95	2	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5393	-
Переріз Yb_2O_3 - (60 мол. % ZrO_2 - 40 мол. % CeO_2)					
60	40	0	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5299	-
59.4	39.6	1	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5231	-
58.8	39.2	2	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5237	-
58.2	38.8	3	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5238	-
57.6	38.4	4	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5231	-
57	38	5	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5229	-
54	36	10	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5231	-
51	34	15	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$ сл.	0.5223	-
48	32	20	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$	-	-
45	30	25	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta \uparrow$	-	-
42	28	30	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0444
39	26	35	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0447
36	24	40	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0446
33	22	45	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0446
30	20	50	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0444
27	18	55	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0447
24	16	60	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0445
21	14	65	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0442
18	12	70	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0441
15	10	75	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0436
12	8	80	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0437
9	6	85	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0431
6	4	90	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0430
3	2	95	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0427
0	0	100	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0425
Ізоконцентрація 20 мол. % ZrO_2					
20	5	75	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0418
20	10	70	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0433
20	20	60	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	-	1.0447
20	25	55	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5266	1.0457
20	30	50	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5269	1.0461
20	35	45	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5276	1.0466
20	45	35	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5281	1.0563
20	50	30	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5284	1.0573
20	55	25	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5297	-
20	60	20	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5316	-
20	70	10	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle + \delta$	0.5325	-
20	75	5	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5340	-
20	80	0	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5351	-

*За заданих умов ($T = 1500$ °C, 150 год., на повітрі) тетрагональна (Т) модифікація ZrO_2 не загартується, замість неї спостерігали утворення моноклінної (М) модифікації ZrO_2 ;

** Спостерігали часткову стабілізацію T-ZrO₂. Умовні позначення фаз: <T> – тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO₂; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Yb₂O₃; <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO₂(ZrO₂); δ – упорядкована фаза Zr₃Yb₄O₁₂ ромбоєдричної структури.
 Notes: <T> is a solid solution based on the tetragonal modification of ZrO₂; <C> is a solid solution based on the cubic modification of Yb₂O₃; <F> is a solid solution based on the cubic fluorite-type modification of CeO₂(ZrO₂); δ - intermediate phase with orthorhombic structure Zr₃Yb₄O₁₂. *Tetragonal T-ZrO₂ modification does not quench in conditions in question (T = 1500°C, 150 h in air) and monoclinic M-ZrO₂ forms instead. ** Partial stabilization of T-phases was observed.

Bibliography

- [1] Phase equilibria in the Systems with ZrO₂, CeO₂ and Dy₂O₃ / Z. Haladzhun, O. Trishchuk, N. Figol [et al.] // Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : "Baltija Publishing", 2020. – 260 p.
- [2] Phase Equilibria in the ZrO₂-La₂O₃-Gd₂O₃ System at 1600°C / E.R.Andrievskaya, O.A.Kornienko, A.I. Bykov, A.V. Sameluk // Powder Metall. Met. Ceram.- 2020 – V. 58, N 11/12. – P. 714–724.
- [3] ZrO₂ 9.5Y₂O₃ 5.6Yb₂O₃ 5.2Gd₂O₃; a promising TBC material with high resistance to hot corrosion /M. Bahamirian , S.M.M. Hadavi , M. [et al.] // Journal of Asian Ceramic Societies – 2020. – V. 8. - № 3 – P. 898–908.
- [4] High Temperature Yb₂O₃-ZrO₂ Insulation Coatings on Ag Tapes for Magnet Technology / M. Kaplan, M. F. Ebeoglugil, I. Birlik [et al.] // Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering - 2014 – V. 14. – P. 117–128.
- [5] Корнієнко О.А.. Фазові рівноваги в системі ZrO₂-CeO₂-Dy₂O₃ при температурі 1500 °C / О.А. Корнієнко// Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія. – 2019. – V. 24. , N 2 (70). – P. 71–83.
- [6] Yoshimura M. The confirmation of phase equilibria in the system ZrO₂ -CeO₂ below 1400 °C / M. Yoshimura, E. Tani, S. Somiya // Solid State Ionics.- 1981- N3/4. – P. 477–481.
- [7] Tani E. Revised phase diagram of the system ZrO₂ -CeO₂ below 1400 °C. /E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // J. Am. Ceram. Soc. – 1983 - V. 66, 7. – P. 506–510.
- [8] A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO₂ - CeO₂ system in air. / P. Duran, M. Gonzales, C. Moure [et al.] // J. Mater. Sci. – 1990 - V. 25. – P. 5001–5006.
- [9] X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb₂O₃- and Tm₂O₃- substituted CeO₂ / B. P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A. K. Tayagi // Journal of Amer. Soc.- 2007. - Vol. 90, N 9. - P 2961 – 2965.
- [10] Adachi G. The binary rare earth oxides / G. Adachi, N. Imanaka // Chemical Reviews - 1998. - V. 98. - P. 1479 – 1514.
- [11] Andrievskaya E. R. of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500 –600 °C/ E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameliu, Z. D. Bohatyriova // J. of the Europ. Ceram. Soc. – 2019. – V.39. – P. 2930–2935.
- [12] Корнієнко О.А. Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100 °C / О. А. Корнієнко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія – 2016. – Вип. 24(2). – С. 94–101.
- [13] Thormber M.R. Summerville E. Mixed oxides of hte typy MO₂ (fluorite) – M₂O₃ very phase studies in the system ZrO₂-M₂O₃ (M=Sc, Yb, Er, Dy) / M. R. Thormber, D. J. M. Bevan // J. Solid State Chem. – 1970. – V. 1. – P. 545–553.
- [14] Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these / A. Rouanet // Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. – 1971. – V. 8, № 2. – P. 161–180.
- [15] Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the ZrO₂-Yb₂O₃-Al₂O₃ system / O. Fabrichnaya, H. J. Seifert H. J. // Calphad – 2010. – V. 34. – P. 206–214.
- [16] Perez Structural and Chemical Characterization of Yb₂O₃-ZrO₂ System by HAADF-STEM and HRTEM / C. Angeles-Chavez, P. Salas, L.A. Díaz-Torres [et al.] // Microsc. Microanal. – 2009 – V. 15. – P. 46–53.
- [17] Corman G. S. Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO₂-Yb₂O₃-Y₂O₃ / G. S. Corman, V. S. Stubican // Journal of the American Ceramic Society – 1985. – V. 68 – Iss. 4. – P. 174–181.
- [18] Lopato L. M. Synthesis of some tsirkantov (gafnata) REE / L. M. Lopato, V. P. Red'ko, G. I. Gerasimuk // Powd. Metall. and Metal Ceram. – 1990. – № 4 – P. 73–75.
- [19] Lakiza S. M. The Al₂O₃-ZrO₂-Yb₂O₃ phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C / S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, L. M. Lopato // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2008. – V. 47, No. 3/4. – P. 60–69.
- [20] Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO₂-La₂O₃-Yb₂O₃ System // M. Ilatovskaia, S. Sun, I. Saenko [et al.] // J. Phase Equilib. Diffus. – 2020. – V.41. – P. 311–328
- [21] New Experimental Investigations of Phase Relations in the Yb₂O₃-Al₂O₃ and ZrO₂-Yb₂O₃-Al₂O₃ Systems and Assessment of Thermodynamic Parameters/ O. Fabrichnaya, S.M. Lakiza, M.J. Krieger [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V.35. – P. 2855–2871.
- [22] Lakiza S. M. Physicochemical materials research Al₂O₃-ZrO₂-Yb₂O₃ Phase diagram. IV. Vertical sections. / Lakiza S. M., Red'ko V. P, and Lopato L. M. // Powd. Metall. and Metal Ceram. – 2008. – V. 47, N. 9/10. – P. 577 – 585.
- [23] Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the Yb₂O₃-ZrO₂ System at High Temperatures / V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, O.B. Fabrichnaya, and S.M. Shugurov // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2014. – V. 28. – P. 109–114.
- [24] Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO₂-rich region of the ZrO₂-Yb₂O₃ system / M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado, P. Duran // J. Mater. Sci. – 1993. – V. 28. – P. 3451–3456.
- [25] Фазовые равновесия в системе ZrO₂ –Yb₂O₃ при 1100 °C / О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. И. Быков, Ж. Д. Богатырева // Вісник Одеського національного університету. Серія хімія. – 2018. – Том 23. – № 1 (65). – С. 83–95.

References

- [1] Haladzhun, Z., Trishchuk, O., Figol, N., Volyk, N., Bandazheuski, Y., Dubovaya, N. (2020). Phase equilibria in the Systems with ZrO₂, CeO₂ and Dy₂O₃. *Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : "Baltija Publishing", 260, ISBN: 978-9934-588-38-9* <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9-58>.
- [2] Andrievskaya, E.R., Kornienko, O.A., Bykov, A.I., Sameluk, A.V. (2020). Phase Equilibria in the ZrO₂-La₂O₃-Gd₂O₃ System at 1600°C. *Powder Metall. Met. Ceram.* 58(11/12), 714–724. <https://doi.org/10.1007/s1106-020-00128-7>.

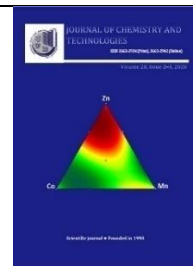
- [3] Bahamirian, M., Hadavi, S.M.M., Farvizi, M., Keyvani, A., Rahimipour, M.R. (2020). ZrO_2 9.5Y $_2$ O $_3$ 5.6Yb $_2$ O $_3$ 5.2Gd $_2$ O $_3$; a promising TBC material with high resistance to hot corrosion. *J. of Asian Ceram. Societ.* <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1793474>.
- [4] Mustafa, KAPLAN, Mehmet Faruk EBEOĞLUGİL, Işıl BİRLİK, Recep YİĞİT, Erdal ÇELİK and Eşref AVCİ High (2014) Temperature Yb $_2$ O $_3$ -ZrO $_2$ Insulation Coatings on Ag Tapes for Magnet Technology. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering* 14, 117-128.
- [5] Kornienko, O. (2019). Phase relations studies in the ZrO $_2$ -CeO $_2$ -Dy $_2$ O $_3$ system at 1500 °C. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 24, 2 (70), P 71-83. [https://doi.org/10.18524/2304947.2019.2\(70\).169231](https://doi.org/10.18524/2304947.2019.2(70).169231)
- [6] Yoshimura, M., Tani, E., Somiya, S. (1981). The confirmation of phase equilibria in the system ZrO $_2$ - CeO $_2$ below 1400 °C. *Solid State Ionics.* 3/4, 477-481.
- [7] Tani E., Yoshimura M., Somiya S. (1983). Revised phase diagram of the system ZrO $_2$ - CeO $_2$ below 1400 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (7), 506-510.
- [8] Duran P., Gonzales M., Moure C., Jurado J.R., Pascual C. (1990). A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO $_2$ - CeO $_2$ system in air. *J. Mater. Sci.* 25, 5001-5006.
- [9] Mandal, B. P. (2007). X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb $_2$ O $_3$ - and Tm $_2$ O $_3$ - substituted CeO $_2$. *J. of Amer. Soc.* 90 (9), 2961 - 2965.
- [10] Adachi, G., Imanaka, N. (1998). The binary rare earth oxides. *Chemical Reviews.* 1479 - 1514.
- [11] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Sameliu, A. V., Bohatyriova Z. D. (2019). Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500 -600 °C. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 39, 2930-2935.
- [12] Kornienko, O.A. (2016). Interaction of the ceria with ytterbia at temperature 1100 °C *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.* 24(2), 94-101.
- [13] Thormber, M.R., Bevan, D.J.M. (1970). Summerville E. Mixed oxides of hte typy MO $_2$ (fluorite) - M $_2$ O $_3$ very phase studies in the system ZrO $_2$ -M $_2$ O $_3$ (M=Sc, Yb, Er, Dy). *J.Solid State Chem.* 1, P.545-553.
- [14] Rouanet, A. (1971). Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these. *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* 8 (2), 161-180.
- [15] Fabrichnaya, O., Seifert, H. J. (2010). Thermodynamic assessment of the ZrO $_2$ -Yb $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ system. *Calphad.* 34, 206-214.
- [16] Angeles-Chavez, C., Salas, P., Díaz-Torres, L.A., E. de la Rosa, Esparza, R., Perez, R. (2009). Structural and Chemical Characterization of Yb $_2$ O $_3$ -ZrO $_2$ System by HAADF-STEM and HRTEM. *Microsc. Microanal.* 15, 46-53.
- [17] Corman G. S., Stubican V. S. (1985). Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO $_2$ -Yb $_2$ O $_3$ -Y $_2$ O $_3$. *J. of the Amer. Ceram. Soc.* 68 (4), 174-181. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x
- [18] Lopato L. M., Red'ko V. P., Gerasimuk G. I. (1990). Synthesis of some tsirkanatov (gafnata) REE. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 4, 73-75.
- [19] Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. (2008). The Al $_2$ O $_3$ -ZrO $_2$ -Yb $_2$ O $_3$ phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 47 (3/4), 60-69. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
- [20] Ilatovskaia M., Sun S., Saenko I., Savinykh G, Fabrichnaya O. (2020) Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO $_2$ -La $_2$ O $_3$ -Yb $_2$ O $_3$ System *J. Phase Equilib. Diffus.* 41, 311-328 <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00790-9>.
- [21] Fabrichnaya O., Lakiza S.M., Kriegel M.J., Seidel J., Savinykh G., Schreiber G. (2015) New Experimental Investigations of Phase Relations in the Yb $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ and ZrO $_2$ -Yb $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ Systems and Assessment of Thermodynamic Parameters *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2855-2871. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.037>
- [22] Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. (2008). Physicochemical materials research Al $_2$ O $_3$ -ZrO $_2$ -Yb $_2$ O $_3$ Phase diagram. IV. Vertical sections. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 47 (9/10), 577-585.
- [23] Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M. (2014) Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the Yb $_2$ O $_3$ -ZrO $_2$ System at High Temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 109-114.
- [24] Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R., Duran P. (1993). Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO $_2$ -rich region of the ZrO $_2$ -Yb $_2$ O $_3$ system. *J. Mater. Sci.* 28, 3451-3456. DOI: 10.1007/BF01159821
- [25] Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Bohaturyva J. D. (2018). Phase equilibria in the ZrO $_2$ - Yb $_2$ O $_3$ system at 1100 °C. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 23(1), 83-95.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544. 653.2

FORMATION OF THE π -COMPLEXES OF COPPER ATOMS WITH ACRYLIC, MALEIC AND FUMARIC ACIDS IN AQUEOUS MEDIUM

Viktor F. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonsky

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 10 August 2020; accepted 19 September 2020, available online 4 November 2020

Abstract

Using the methods of quantum chemical modeling, the interaction of copper atoms with acrylic (HA), maleic (H_2M), and fumaric (H_2F) acids in the presence of water has been studied. It was established that water molecules, being electron-donor ligands, strengthen the ($d\pi$ - $p\pi$)-interaction in π -complexes of Cu^0 with unsaturated organic acids. Eight stable structures with molecular forms of ligands (two with HA, three with H_2M and H_2F) were revealed, among which the most stable complexes are $[Cu^0(H_2O)(HA)]$, $[Cu^0(H_2O)_2(H_2M)]$ and $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$. Topological analysis of the electron density distribution at the node $Cu(-C=C-)$ showed that only in one case ($[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$) copper atoms form molecular orbitals with both carbon atoms. In all other complexes, one carbon atom is involved in the formation of a π -bond. In addition, a synergistic effect of π -ligands on the binding energy of water molecules by copper atoms was found.

Keywords: copper atoms; unsaturated organic acids; π -complexes; quantum-chemical modeling.

УТВОРЕННЯ π -КОМПЛЕКСІВ АТОМІВ КУПРУМУ З АКРИЛОВОЮ, МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Віктор Ф. Варгалюк, Євген С. Осокін, Володимир А. Полонський

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

За допомогою методів квантово-хімічного моделювання вивчено взаємодію атомів Купруму з акриловою (HA), малеїною (H_2M) та фумаровою (H_2F) кислотами в присутності води. Встановлено, що молекули води, як електродонорні ліганди, підсилюють ($d\pi$ - $p\pi$)-взаємодію в π -комплексах Cu^0 з ненасиченими органічними кислотами. Виявлено вісім стійких структур з молекулярними формами лігандів (дві з HA, по три з H_2M та H_2F), серед яких найбільш стійкими є комплекси $[Cu^0(H_2O)(HA)]$, $[Cu^0(H_2O)_2(H_2M)]$ та $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$. Топологічний аналіз розподілу електронної густини у вузлі $Cu(-C=C-)$ показав, що тільки в одному випадку (комплекс $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$) атоми Купруму утворюють молекулярні орбіталі з обома атомами Карбону. У всіх інших комплексах в утворенні π -зв'язку задіяний один атом Карбону. Виявлено синергетичний ефект впливу π -лігандів на енергію зв'язування атомами Купруму молекул води.

Ключові слова: атоми Купруму; ненасичені органічні кислоти; π -комплекси; квантово-хімічне моделювання.

*Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082016

ОБРАЗОВАНИЕ π -КОМПЛЕКСОВ АТОМОВ МЕДИ С АКРИЛОВОЙ, МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Виктор Ф. Варгалюк, Евгений С. Осокин, Владимир А. Полонский

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Анотация

С применением методов квантово-химического моделирования изучено взаимодействие атомов меди с акриловой (НА), малеиновой (H_2M) и фумаровой (H_2F) кислотами в присутствии воды. Установлено, что молекулы воды, являясь электронодонорными лигандами, усиливают (дп-рп)-взаимодействие в π -комплексах Cu^0 с ненасыщенными органическими кислотами. Выявлено восемь устойчивых структур с молекулярными формами лигандов (две с НА, по три с H_2M и H_2F), среди которых наиболее прочными являются комплексы $[Cu^0(H_2O)(НА)]$, $[Cu^0(H_2O)_2(H_2M)]$ и $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$. Топологический анализ распределения электронной плотности в узле $Cu-(C=C-)$ показал, что только в одном случае (комплекс $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в образовании π -связи задействован один атом углерода. Обнаружен синергетический эффект влияния π -лигандов на энергию связывания атомами меди молекул воды.

Ключевые слова: атомы меди; ненасыщенные органические кислоты; π -комплексы; квантово-химическое моделирование.

Введение

Для управления структурой и свойствами медных осадков, выделяемых путем электрохимического восстановления Cu^{2+} -ионов, широко используют добавки различных органических веществ. Особую группу среди них представляют соединения, содержащие винильный фрагмент, – так называемые олефиновые соединения.

Мы изучали влияние ненасыщенных органических кислот (акриловая, малеиновая, фумаровая) и некоторых их производных (акрилонитрил, акриламид) [1–5] на кинетику и механизм реакции $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$. Было установлено, что определяющим фактором действия указанных веществ на электродный процесс является их способность образовывать π -комплексы с ионами промежуточной валентности, т. е. – с ионами Cu^+ . В тоже время известно, что π -лиганды образуют устойчивые комплексы не только с ионами d-металлов в низших степенях окисления, но также и с нейтральными атомами [6–14]. Очевидно, в ряде случаев это обстоятельство может оказаться доминирующим, если рассматривать результирующий эффект через призму свойств конечного продукта, а именно – медного осадка. На присутствие в медном осадке неметаллических компонентов указывалось в статье [15].

В настоящей работе мы предприняли попытку проанализировать возможность образования π -комплексов Cu^0 с акриловой (НА), малеиновой (H_2M) и фумаровой кислотами (H_2F) в присутствии воды.

Последний компонент приближает объект к реальным электролитам меднения.

Учитывая то, что эти соединения могут лишь входить в состав катодного осадка в качестве примеси, но не представлять собой осадок из-за огромной энергии межатомных связей $Cu-Cu$, существенно превышающей энергию межмолекулярного взаимодействия $CuL-CuL$, использование прямых физических методов здесь крайне проблематично. Поэтому мы воспользовались квантово-химическим моделированием, позволяющим достаточно надежно оценить вероятность образования тех или иных структур в заданных условиях.

Методология расчетов

Оптимизация комплексов и лигандов проводилась с помощью программы Gaussian 09 [16] с использованием базисного набора Wachters+f [17] для атомов меди и 6-311G(d, p) для атомов углерода, кислорода, водорода. Все расчеты проводились с помощью DFT-метода с использованием функционала B3LYP [18–19]. Растворитель учитывался с помощью модели поляризационного континуума PCM [20; 21]. С помощью программы AIM2000 [22] проводился топологический анализ функций распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу QTAIM [23]. Существование межъядерного взаимодействия было зафиксировано по наличию критической точки типа (3, –1) между центральным атомом Cu^0 и sp^2 -гибридными атомами углерода. Энергии найденных внутримолекулярных контактов рассчитаны

по формуле Эспинозы[24]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, где E_b – энергия межъядерного взаимодействия (кДж/моль), $v(r)$ – плотность потенциальной энергии в соответствующей критической точке. Для возможности сравнения комплексных соединений между собой поддерживалось одинаковое количество атомов в системе $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$.

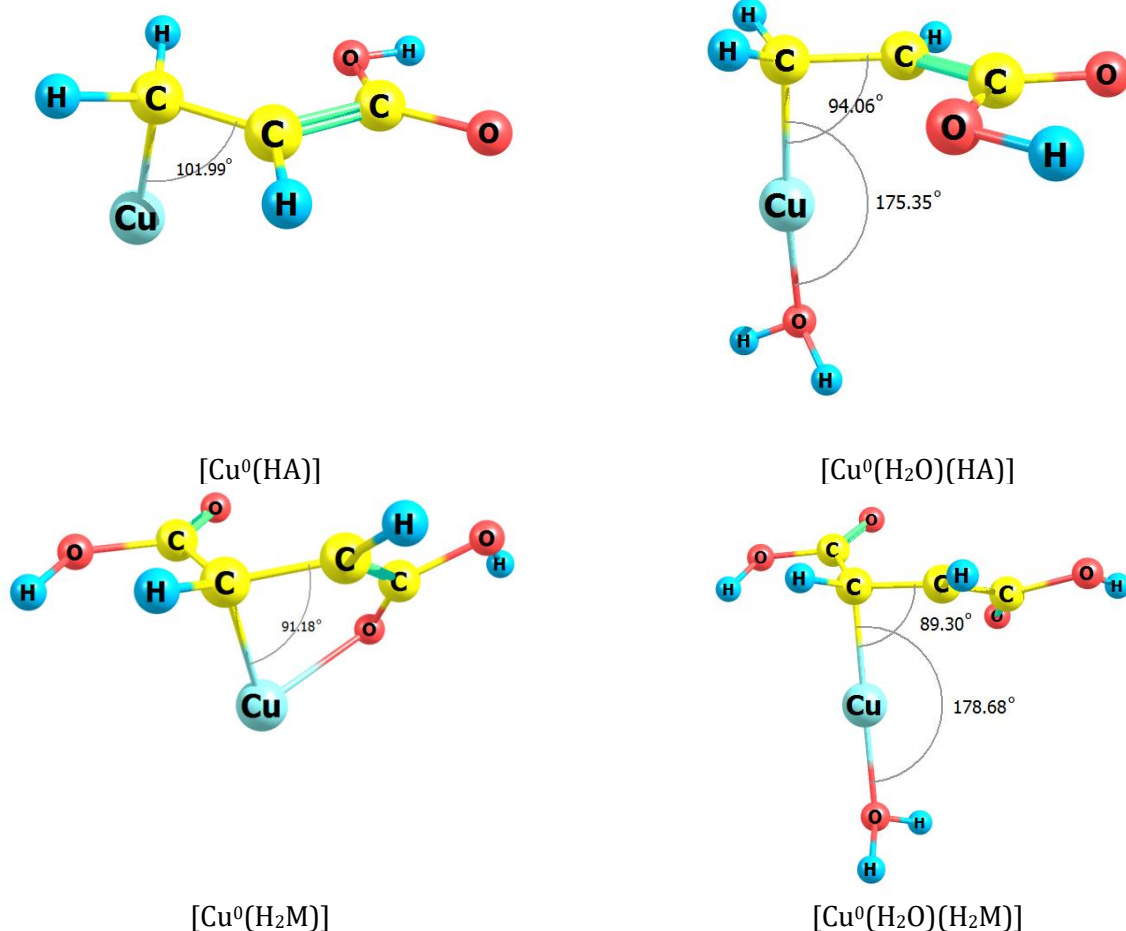
Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены полученные результаты расчета общей электронной энергии кластеров $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, а также распределение заряда на центральном атоме и лигандах в комплексах.

Как и следовало ожидать, атомы меди образуют ограниченное число устойчивых комплексных форм. Так, с НА это всего три структуры, две из них с молекулярной формой лиганда, с H_2M – пять структур, три из них с молекулярной формой лиганда, с H_2F – семь структур, три из них с молекулярной формой лиганда. Для сравнения: Cu^+ с указанными лигандами образует двадцать девять структур [25].

На рис. 1 представлены характерные геометрические формы образующихся комплексов. Как видно из рис. 1, молекула воды не изменяет геометрии $\text{Cu}^0\text{-L}$ фрагмента. Возникающая $\text{Cu}^0\text{-OH}_2$ связь располагается практически под углом 180° по отношению к π -связи $\text{Cu}^0\text{-C}$.

В комплексах Cu^0 с молекулярными формами кислот во внутреннюю координационную сферу может войти либо только одна молекула воды (акрилатные комплексы), либо две (комплексы с двухосновными кислотами). В комплексах с ионизированными формами кислот присутствовать может только одна молекула воды во всех случаях. При этом обращает на себя внимание тот факт, что электронодонорный лиганд, а именно – H_2O , не ослабляет, а наоборот, упрочняет π -комплексы атомарной меди с ненасыщенными органическими кислотами, которые по определению при π -связывании являются электроноакцепторными лигандами.



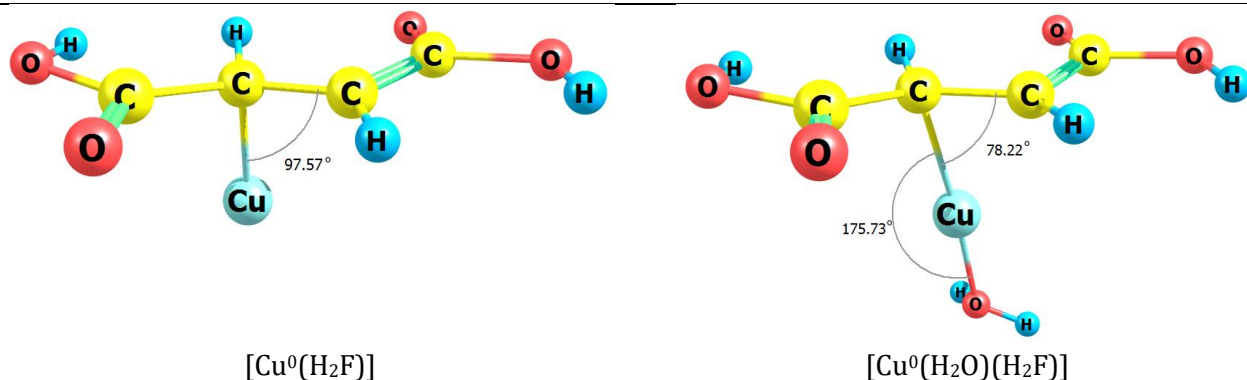


Fig. 1. Geometry of some formed complexes
Рис. 1. Геометрия некоторых образующихся комплексов

Так, согласно расчету на основании данных табл. 1 энергий образования смешанных комплексов

$[\text{Cu}^0(\text{L})] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}^0(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] + \Delta E_r(1)$,
их величины в ряду HA , H_2M , H_2F имеют следующие значения: -86.25 , -88.86 и -102.94 кДж/моль соответственно.

Существенно меньший выигрыш энергии наблюдается при вхождении во внутреннюю координационную сферу комплексов Cu^0 с двухосновными кислотами второй молекулы воды: для H_2M $\Delta E_r(2) = -31.58$ кДж/моль, для H_2F $\Delta E_r(2) = -33.72$ кДж/моль.

Table 1

The values of the electronic energy of the cluster (E , Eh) and the values of the charges on the Cu^0 atoms ($q(\text{Cu}^0)$, e), inner-sphere water molecules ($q(\text{H}_2\text{O})$, e), and π -ligands ($q(\text{L})$, e)

Таблица 1

Значения электронной энергии кластера (E , Хартри) и величин зарядов на атомах Cu^0 ($q(\text{Cu}^0)$, e), внутрисферных молекулах воды ($q(\text{H}_2\text{O})$, e) и π -лигандах ($q(\text{L})$, e)

№	π -clusters	$-E$	$q(\text{Cu}^0)$	$q(^1\text{H}_2\text{O})$	$q(^2\text{H}_2\text{O})$	$q(\text{L})$
1	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_5$	2289.80347	0.228	—	—	-0.229
2	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_4$	2289.83761	0.129	0.197	—	-0.327
3	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2289.73671	-0.081	0.183	—	-1.102
4	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478.41986	0.445	—	—	-0.425
5	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478.45503	0.273	0.202	—	-0.475
6	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478.46753	0.345	0.173	0.098	-0.617
7	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478.37190	0.201	0.102	—	-1.304
8	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478.27117	-0.365	0.062	—	-1.698
9	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$	2478.41895	0.473	—	—	-0.473
10	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$	2478.45969	0.348	0.204	—	-0.551
11	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$	2478.47304	0.439	0.153	0.151	-0.744
12	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	2478.33858	0.159	—	—	-1.158
13	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	2478.37116	0.178	0.192	—	-1.371
14	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	2478.25564	-0.294	—	—	-1.705
15	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	2478.26808	-0.087	0.179	—	-2.091

Под воздействием воды закономерно уменьшается и заряд центрального атома. В акрилатных комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.099$ e, в малеинатных комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.172$ e, а в фумаратных комплексах $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.125$ e. Соответствующие изменения заряда

происходят и у π -лигандов: $\Delta q(\text{HA}) = -0.099$ e, $\Delta q(\text{H}_2\text{M}) = -0.050$ e, $\Delta q(\text{H}_2\text{F}) = -0.078$ e.

Характерно, что в комплексах с двухосновными кислотами, в которых атомы меди могут удерживать и вторую молекулу воды, под ее воздействием несколько

возрастает заряд центрального атома. Однако при этом $q(\text{Cu}^0)$ сохраняется меньшим относительно начального значения.

Особенности (dп-рп)-взаимодействия атомов меди с π -лигандами можно увидеть

при рассмотрении результатов расчета энергий связи отдельных атомов и величин межъядерных расстояний, представленных в табл. 2.

Table 2

The value of binding energies in $\text{Cu}^0\pi$ -complexes (E_b , kJ/mol) and internuclear distances (r_b , Å)

Таблица 2

Величины энергий связей в π -комплексах Cu^0 (E_b , кДж/моль) и межъядерных расстояний (r_b , Å)

№	π -complex	(Cu^0-C_1)		(Cu^0-C_2)		$(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^0)$	
		$-E_b$	r_b	$-E_b$	r_b	$-E_{b,1}$	$-E_{b,2}$
1	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_5$	174.42	1.993	—	2.674	—	—
2	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_4$	154.12	1.958	—	2.511	158.94	—
3	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-A})](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	153.62	1.954	—	2.409	146.75	—
4	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$	117.88	2.071	—	2.544	—	—
5	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$	150.39	1.974	—	2.432	167.59	—
6	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$	135.07	2.013	—	2.362	141.29	79.91
7	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	150.51	1.977	—	2.395	154.94	—
8	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	106.73	2.103	—	2.252	109.69	—
9	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$	137.95	1.994	—	2.603	—	—
10	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$	141.05	2.000	—	2.213	170.22	—
11	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$	124.04	2.067	121.04	2.099	119.16	90.45
12	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	120.35	2.018	—	2.620	—	—
13	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	147.71	1.973	—	2.299	160.33	—
14	$[\text{Cu}^0(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	89.70	2.224	—	2.226	—	—
15	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	144.27	1.974	—	2.271	141.75	—
16	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})]$	—	—	—	—	105.82	—
17	$[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	—	—	—	78.82	78.71

На рис. 2 представлены изображения высших занятых орбиталей типичных π -комплексов исследуемой группы: $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$ (рис. 2a) и $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$ (рис. 2b). Как оказалось, совместную молекулярную орбиталь атомы меди образуют только с одним атомом углерода винильного фрагмента. Это находит свое отражение в несимметричности расстояний $\text{Cu}-\text{C}_1$ и $\text{Cu}-\text{C}_2$. Наибольший дисбаланс наблюдается в акрилатных комплексах. Здесь соответствующие величины r_b равны 1.958 Å и 2.511 Å. Исключением является комплекс $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$, в котором реализуются две симметричные молекулярные орбитали (рис. 2c), вследствие чего r_b связей $\text{Cu}-\text{C}_1$ и $\text{Cu}-\text{C}_2$ принимают близкие между собой значения 2.067 Å и 2.099 Å. В этом комплексе наблюдается резкий рост суммарной энергии

π -связи с -137.95 до -245.08 кДж/моль. Можно было ожидать образования подобной структуры и в малеинатных комплексах, однако в силу действия стерического фактора этого не произошло. Как видно из рис. 2d, возникновению связи $\text{Cu}-\text{C}_2$ здесь мешает активное взаимодействие атомов кислорода карбоксильных групп.

Сопоставление энергий связи $\text{Cu}-\text{OH}_2$ в комплексах $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ (поз. 2, 5, 10, 16 табл. 2) указывает на наличие синергизма во влиянии ненасыщенных органических кислот на взаимодействие атомов меди с молекулами воды. Так, если энергия связи $\text{Cu}-\text{OH}_2$ в комплексе $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})]$ равна -105.82 кДж/моль, то в комплексах $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ с HA, H₂M и H₂F она возрастает до -158.94, -167.59 и -170.22 кДж/моль соответственно.

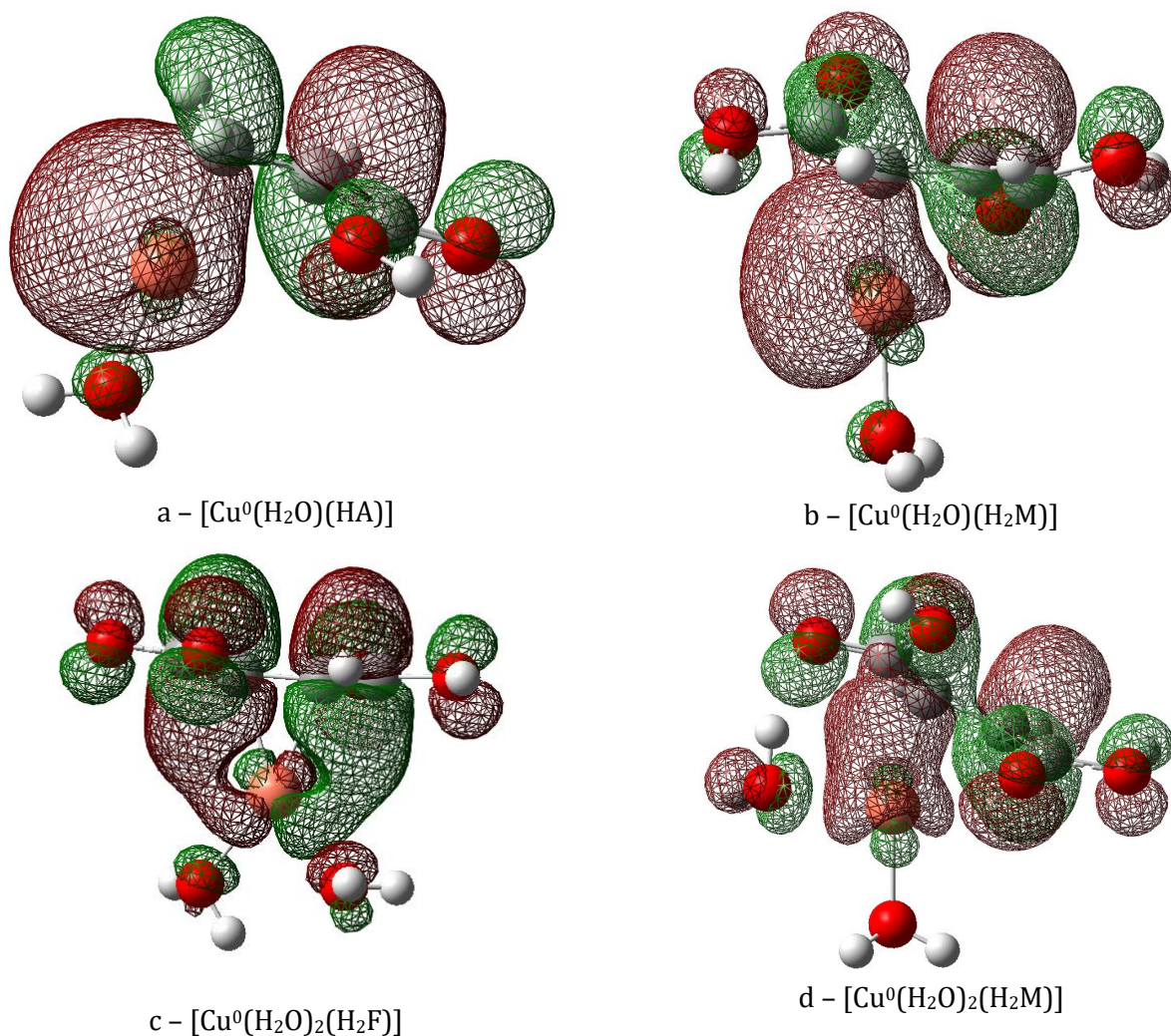


Fig. 2. Highest occupied molecular orbitals of some π -complexes of the studied group
Рис. 2. Высшие занятые молекулярные орбитали некоторых π -комплексов исследуемой группы

Выводы

Анализ результатов квантово-химического моделирования взаимодействия атомов меди с ненасыщенными органическими кислотами в присутствии молекул воды позволил установить следующее.

1. Молекулы воды упрочняют π -комплексы атомов меди со всеми исследованными ненасыщенными кислотами. Однако в присутствии HA , а также всех ионизированных форм π -лигандов, во внутренней координационной сфере может находиться только одна молекула воды. Двухосновные кислоты способны образовывать стабильные комплексы и с двумя молекулами H_2O .

2. Всего выявлено 15 устойчивых π -комплексов, из них с молекулярными формами лигандов – 8 (две с HA и по три с H_2M и H_2F). Наиболее прочными являются комплексы $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$, $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$, $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$.

3. На основании топологического анализа распределения электронной плотности в узле $\text{Cu}(-\text{C}=\text{C}-)$ установлено, что только в одном случае (комплекс $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в π -связи задействован только один атом углерода.

4. Влияние π -лигандов на энергию взаимодействия атомов меди с молекулами воды имеет синергический характер.

Bibliography

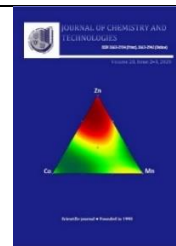
- [1] Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Т. 399. – С. 183–185.
- [2] Вплив акрилової кислоти на електрокристалізацію міді з сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко, Р. С. Вовк // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2009. – Т. 17, № 3/1 – С. 35–38.

- [3] Електрохімічне формування та властивості мідних осадів, отриманих в присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, Н. В. Стець, О. С. Орленко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – Т. 19, №3/1 – С. 13–17.
- [4] Вплив акрилової кислоти на властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, А. І. Шукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2012. – Т. 20, № 3/1. – С. 15–18.
- [5] Электроосаждение меди в присутствии п-связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стец, А. И. Шукін // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. – 2015. – С. 234–235.
- [6] A Pt (0) complex with cyclic (alkyl)(amino) silylene and 1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane ligands: synthesis, molecular structure, and catalytic hydrosilylation activity / T. Iimura, N. Akasaka, T. Kosai, T. Iwamoto // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46, No. 27. – P. 8868–8874.
- [7] Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding / M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, [et. al.] // Nature chemistry. – 2016. – Vol. 8, No. 9. – P. 890–894.
- [8] Bauza A. Regium- π vscation- π interactions in M2 and MCl (M = Cu, Ag and Au) complexes with small aromatic systems: an ab initio study / A. Bauza, A. Frontera // Inorganics. – 2018. – Vol. 6, No. 3. – P. 64.
- [9] Влияние акрилонитрила на электродные процессы с участием катионов меди / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Крамська, А. І. Шукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія. – 2016. – Т. 23, № 2. – P. 22–26.
- [10] Jonas K. Alkali Metal-Transition Metal π -Complexes / K. Jonas, C. Krüger // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1980. – Vol. 19, No. 7. – P. 520–537.
- [11] Wang R. Coinage-Metal Bond between [1.1.1]Propellane and M₂/MCl/MCH₃ (M = Cu, Ag, and Au) / R. Wang, S. Yang, Q. Li // Cooperativity and Substituents. Molecules. – 2019. – Vol. 24, No. 14. – P. 2601.
- [12] Isolation of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene-Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex / G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benko, R. J. Gilliard // Chemistry–A European Journal. – 2019. – Vol. 25, No. 17. – P. 4335–4339.
- [13] Cu(0), O₂ and mechanical forces: A saving combination for efficient production of Cu–NHC complexes / A. Beillard, T. X. Metro, X. Bantreil, J. Martinez, F. Lamaty // Chemical science. – 2017. – Vol. 8, No. 2. – P. 1086–1089.
- [14] Simple synthesis of neutral and cationic Cu–NHC complexes / B. Liu, X. Ma, F. Wu, W. Chen // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44, No. 4. – P. 1836–1844.
- [15] Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 29, № 3. – С. 51–58.
- [16] Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et. al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
- [17] Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wave functions containing third row atoms / A. J. H. Wachters // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 1033–1036.
- [18] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, No. 7. – P. 5648–5656.
- [19] Lee C. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, No. 785. – P. 785–789.
- [20] Barone V. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Comput. Chem. – 1998. – Vol. 19. – P. 404–417.
- [21] Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105, N. 8. – P. 2999–3093.
- [22] Biegler-König F. AIM2000 a Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules / F. Biegler-König, J. Schonbohm, D. Bayles // Comput. Chem. – 2001. – Vol. 22. – P. 545–559.
- [23] Karaush N. DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligand / N. Karaush, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev // N. J. Chem. – 2015. – P. 1–6.
- [24] Espinosa E. Hydrogen bonds strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.
- [25] Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.

References

- [1] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O. S. (2008). [Quantum-chemical study of the influence of olefinic compounds on the process of electrical reduction of copper ions]. Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Series Chemistry, 399, 183–185. (in Ukrainian).
- [2] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O. S., Vovk, R. S. (2009). [Influence of acrylic acid on electrocrystallization of copper from sulfuric acid solutions]. Visnyk of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 17(3/1), 35–38. (in Ukrainian).
- [3] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2011). [Influence of acrylic acid on the properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions]. Visnyk of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 19(3/1), 13–17. (in Ukrainian).
- [4] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2012). [Infusion of acrylic acid on the power of medium coatings, electro-saggers and sulphate-acid solutions]. Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 20(3/1), 15–12. (in Ukrainian).
- [5] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2015). [Electrodeposition of copper in the presence of π -binding organic compounds]. Modern problems of electrochemistry, 234–235. (in Russian).
- [6] Iimura, T., Akasaka, N., Kosai, T., Iwamoto, T. (2017). A Pt(0) complex with cyclic (alkyl)(amino)silylene and 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane ligands: synthesis, molecular structure, and catalytic

- hydrosilylation activity. *Dalton Transactions*, 46(27), 8868–8874. <http://dx.doi.org/10.1039/c7dt01113j>
- [7] Braunschweig, H., Arrowsmith, M., Celik, M. A., Dellermann, T., Dewhurst, R. D., Ewing, W. C., Hammond, K., Kramer, T., Krummenacher, I., Mies, J., Radacki, K., Schuster, J. K. (2016). Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding. *Nature chemistry*, 8(9), 890–894. <http://dx.doi.org/10.1038/NCHEM.2542>
- [8] Bauza, A., Frontera, A. (2018). Regium- π vscation- π interactions in M_2 and MCl ($M = Cu, Ag$ and Au) complexes with small aromatic systems: an ab initio study. *Inorganics*, 6(3), 64. <http://dx.doi.org/10.3390/inorganics6030064>
- [9] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Kramska, O. S., Shchukin, A. I. (2016). [The influence of acrylonitrile on electrode processes with the participation of copper cations]. *Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, 23(2), 22–26. (in Russian). <https://doi.org/10.15421/081514>
- [10] Jonas, K., Krüger, C. (1980). Alkali Metal-Transition Metal π -Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19(7), 520–537. <https://doi.org/10.1002/anie.198005201>
- [11] Wang, R., Yang, S., Li, Q. (2019). Coinage-Metal Bond between [1.1.1]Propellane and $M_2/MCl/MCH_3$ ($M = Cu, Ag$, and Au). *Cooperativity and Substituents. Molecules*, 24(14), 2601. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24142601>
- [12] Wang, G., Freeman, L. A., Dickie, D. A., Mokrai, R., Benko, Z., Gilliard Jr, R. J. (2019). Isolation of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene–Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex. *Chemistry–A European Journal*, 25(17), 4335–4339. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201900458>
- [13] Beillard, A., Metro, T. X., Bantreil, X., Martinez, J., Lamaty, F. (2017). $Cu(0)$, O_2 and mechanical forces: A saving combination for efficient production of $Cu-NHC$ complexes. *Chemical science*, 8(2), 1086–1089. <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc03182j>
- [14] Liu, B., Ma, X., Wu, F., Chen, W. (2015). Simple synthesis of neutral and cationic $Cu-NHC$ complexes. *Dalton Transactions*, 44(4), 1836–1844. <http://dx.doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- [15] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Balalaev, O. K. (2013). [Structure and properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions containing acrylic acid and acrylamide]. *Ukrainian Chemical Journal*, 29(3), 51–58. (in Ukrainian).
- [16] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Nakatsuji, H. (2016). *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- [17] Wachters, A. J. (1970). Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 52(3), 1033–1036. <https://doi.org/10.1063/1.1673095>
- [18] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 98(7), 5648–5656. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [19] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [20] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W)
- [21] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [22] Biegler-König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000—a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.
- [23] Karaush, N. N., Baryshnikov, G. V., Minaeva, V. A., Minaev, B. F. (2015). A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa [8] circulene-based ligands. *New Journal of Chemistry*, 39(10), 7815–7821. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01255D>
- [24] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3/4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
- [25] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of ($d\pi-p\pi$)-binding of $Cu(I)$ ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>



UDC 613.2.032.34

EVALUATION OF GERODIETETIC PRODUCT'S FOR ENTERAL NUTRITION PROTEIN VALUE

Dmytro P. Antiushko

Kyiv national university of trade and economics, 19, Kyoto Str., Kyiv, 02156, Ukraine

Received 31 May 2020; accepted 13 September 2020; available online 4 November 2020

Abstract

The nutrition is the basis of human life, especially in the process of treatment and rehabilitation. That's why the usage of products for enteral nutrition is becoming widespread now. In the presented article materials the protein value of the developed herodietetic product for enteral nutrition, which is based of dry soluble mixtures, was estimated. The design and creation of its component composition was carried out basing on modern generally accepted data about the specific metabolic needs of older people. Provided experimental studies were conducted and their results on the content of proteins, fats, carbohydrates, amino acids composition, score of 8 essential and 2 conditionally essential amino acids, including the amino acid score difference factor (AASDF) (21.5 %), the protein component's biological value (78.5 %) were obtained and presented. Clinical approbation of the developed product's in ready for consumption form (in addition to the usual nutrition diet), conducted in State Institution «Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n.a. D.F. Chebotarev», was done using an information about an effect on the recovery of protein blood level of people with somatic diseases and injuries, in the postoperative state. The obtained experimental and analytical data give an opportunity to state the optimal ratio of macronutrients (proteins, fats, carbohydrates) in the developed product to the needs of older age groups, the balance of amino acid composition and high biological value of the protein component of the product. Also the obtained results of provided research make it possible to recommend the developed product's consumption for people with high physical and psycho-emotional loads, somatic dysfunctions, diseases and injuries to restore the proper level of protein in blood, in particular, for the elderly aging groups representatives. The consumption of developed product will significantly improve the nutritional needs of the target consumers' category, including with the accelerated metabolism, during periods of treatment and rehabilitation.

Keywords: enteral nutrition; gerodietetic products; protein component; biological value; amino acids; clinical approbation.

ОЦІНКА БІЛКОВОЇ ЦІННОСТІ ГЕРОДІЄТИЧНОГО ПРОДУКТУ ДЛЯ ЕНТЕРАЛЬНОГО ХАРЧУВАННЯ

Дмитро П. Антюшко

Київський національний торговельно-економічний університет, вул. Кіото, 19, Київ, 02156, Україна

Анотація

Повноцінне харчування є основою життєдіяльності людини, особливо при лікуванні та реабілітації. У зв'язку з цим застосування продуктів для ентерального харчування зараз стає поширеним. У представленому матеріалі статті проведено оцінку білкової цінності розробленого геродієтичного продукту для ентерального харчування на основі сухих розчинних сумішей, проектування та створення компонентного складу якого здійснювалося на основі сучасних загальноновизнаних відомостей про специфіку метаболічних потреб людей старших вікових груп. Проведено експериментальні дослідження та презентовано їх результати щодо вмісту білків, жирів, вуглеводів, амінокислотного складу та скору 8 незамінних і 2 умовно незамінних амінокислот, у т.ч. коефіцієнту його відмінності (КВАС) (21.5 %), біологічної цінності білкової складової (78.5 %). Здійснено клінічну апробацію впливу від вживання розробленого виробу у готовому до споживання розчиненому стані (додатково до звичайного раціону) на відновлення рівня білка у крові людей із соматичними захворюваннями та травмами, у після операційному стані, що проводилася у ДУ «Інститут геронтології ім. Д.Ф. Чеботарьова НАМН України». Одержані експериментальні та аналітичні дані дозволяють констатувати оптимальне співвідношення вмісту макронутрієнтів у продукті потребам представників старших вікових груп, збалансованість амінокислотного складу та високу біологічну цінність білкової складової виробу. Одержані результати проведеного дослідження також дають змогу рекомендувати його споживання людям із високими фізичними та психоемоційними навантаженнями, соматичними дисфункціями, захворюваннями та травмами для відновлення належного рівня білка, зокрема представниками старших вікових груп. Споживання розробленого продукту дозволить значно поліпшити забезпечення нутритивних потреб цільової категорії споживачів упродовж періодів лікування і реабілітації.

Ключові слова: ентеральне харчування, геродієтичні продукти, білкова складова, біологічна цінність, амінокислоти, клінічна апробація.

*Corresponding author: tel.: +38(097)6585150; e-mail: d.antiushko@knute.edu.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082017

ОЦЕНКА БЕЛКОВОЙ ЦЕННОСТИ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО ПРОДУКТА ДЛЯ ЭНТЕРАЛЬНОГО ПИТАНИЯ

Дмитрий П. Антюшко

Киевский национальный торгово-экономический университет, ул. Киото, 19, Киев, 02156, Украина

Аннотация

Полноценное питание является основой жизнедеятельности человека, особенно при лечении и реабилитации. В связи с этим применение продуктов для энтерального питания сейчас становится широко распространенным. В представленном материале статьи проведена оценка белковой ценности разработанного геродиетического продукта для энтерального питания на основе сухих растворимых смесей, проектирование и создание компонентного состава которого осуществлялось на основании современных общепризнанных сведений о специфике метаболических потребностей людей старших возрастных групп. Проведены экспериментальные исследования и презентованы их результаты касательно содержания белков, жиров, углеводов, аминокислотного состава и скоры 8 незаменимых и 2 условно незаменимых аминокислот, в том числе коэффициента его отличия (КОАС), биологической ценности белковой составляющей. Проведена клиническая апробация влияния от употребления разработанного изделия в готовом к употреблению растворенном состоянии (дополнительно к обычному рациону) на восстановление уровня белка в крови людей с соматическими заболеваниями и травмами, в после операционном состоянии, которая проводилась в ГУ «Институт геронтологии им. Д.Ф.Чеботарёва НАМН Украины». Полученные экспериментальные и аналитические данные позволяют констатировать оптимальность соотношения содержания макронутриентов в продукте потребностям представителей старших возрастных групп, сбалансированность аминокислотного состава и высокую биологическую ценность белковой составляющей изделия. Результаты проведенного исследования также дают возможность рекомендовать его потребление людям с высокими физическими, психическими и эмоциональными нагрузками, соматическими дисфункциями, заболеваниями и травмами для восстановления надлежащего уровня белка, в частности представителями старших возрастных групп. Потребление разработанного продукта позволит значительно улучшить обеспечение нутритивных потребностей целевой категории потребителей в течении периодов лечения и реабилитации.

Ключевые слова: энтеральное питание, геродиетические продукты, белковая составляющая, биологическая ценность, аминокислоты, клиническая апробация.

Introduction

Optimal nutrition, scientifically substantiated in accordance with the specificity of aging needs, has a great influence on human organism. It is especially important to address fully the nutritional needs for those representatives of elder aging groups, who have high physiological and psycho-emotional loads, metabolic dysfunctions, disorders and traumas. That is why consumption of food products for special medical purposes – enteral nutrition – became widely used in modern practice. This nutrition contains targeted modelled composition of nutritive components to ensure needs in nutrients and to correct smitten physiological processes. Great role in this kind of products is assigned to proteins. One of the most important characteristics, which identify the level of protein conformity to special dietary needs, in particular for older adults, is its biological value.

The analysis of market's current state of these special food products group gives an opportunity to state its dynamic and rapid development [1–5]. Due to the established relevance of the creation of new products for enteral nutrition and basing on analytic data about peculiarities of the older aging group representatives nutritional needs [6–17] the specialists of the Kyiv National University of Trade and Economics (KNUTE) and the State

Institution “Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n. a. D.F. Chebotarev” have developed and patented the gerodietetic dry soluble product for enteral nutrition [15]. It is characterised by following components content: maltodextrin monodisperse (25.00 g), glucose (21.50 g), protein concentrate, manufactured from dairy whey WPC-80 (20.00 g), omega-3 polyunsaturated fatty acids in casein matrix (the content of omega-3 fatty acids is more than 90 %) (10.50 g), fructose (10.00 g), dietary fiber (5.40 g), food starch (4.00 g), l-glutamine (2.00 g), l- methionine (0.50 g), l- tryptophan (0.30 g), ascorbic acid (0.25 g), ginseng root extract (0.20 g), l- tyrosine (0.10 g), glucosamine (0.10 g), creamery calcium (0.07 g), coenzyme Q₁₀ (37 mg), magnesium hydrophosphate (35 mg), calciferol (6 mg), β-carotene (5 mg), riboflavin (2 mg), pyridoxine (2 mg).

It is prescribed, that the preparation of the developed product for consumption (usage) should be carried out by dissolving a portion of the dry mixture (50 g) in 200 cm³ of boiled water at a temperature of 15–40 °C (an additional increase of the water amount on 40 cm³ (depending on the preferences of consumers) is possible). The consumption of the developed gerodietetic product is recommended for elderly persons, especially those, who have high physical loads,

emotional stresses, different somatic traumas and injuries.

Purpose and objectives of the research. The purpose of this study was to estimate protein component of the developed gerodietetic product for enteral nutrition biological value effectiveness. Thus, to achieve this purpose it was necessary to solve the following tasks: to research the content of macronutrients in the developed product, their ratio, to analyse amino acids content, to estimate biological value of the product's protein component, to provide clinical testing of the developed gerodietetic product's consumption functional effectiveness.

Materials and methods

The research object was the developed gerodietetic dry soluble product for enteral nutrition [18]. Dry soluble product for enteral nutrition "Peptamen", manufactured by Nestle corporation (Switzerland), was chosen as a control sample. It has similar recommendations for usage. It was realized in tin cans with a plastic lid. The components of this product (mentioned in its labelling) are maltodextrins, enzymatically hydrolyzed dairy whey and soy proteins, sucrose, fructose, medium chain triglycerides, potato starch, soybean oil, soy lecithin, calcium carbonate, sodium phosphate, magnesium chloride, choline bitartrate, flavoring, identities natural (vanillin), potassium phosphate, sodium ascorbate, magnesium citrate, carnitine, taurine, niacin, zinc sulfate, pyridoxine hydrochloride, retinol acetate, thiamine, riboflavin, folic acid. Sampling and preparation of dry soluble products samples for research were carried out by random sampling in accordance with all necessary norms.

While carrying out experiments following methods were used: protein content was determined by the Kjeldahl method, lipids – by the Soxhlet, carbohydrates – by the Bertrand method. The content of amino acids was identified by the liquid-column ion-exchange chromatography method using the automatic analyzer of amino acids AAA 400 ("Ingos-Laboratory Instruments", Czech Republic) [19; 20]. Fractionation of amino acids into individual ones was made on a chromatographic column, filled with an ion exchanging resin Ostion LG FA. The replication of all experiments was quintuple, of analyzes – triple.

Amino acids score of researched product was calculated basing on the content of each essential amino acids residues in relation to its master sample values, which are developed in accordance with the recommendations of the FAO/WHO profile committee specialists [21].

The protein component's biological value was assessed by using the amino acid score difference factor (AASDF). It was calculated basing on the results of comparing with the content of ideal one (according the recommendations of FAO/WHO expert committee specialists [22] and using the following formula (22–26):

$$BV = 100 - AASDF = 100 - \sum \Delta RAAS / n \quad (1)$$

where *BV* – the biological value of product protein component, %;

AASDF – the amino acid score difference factor, %

$\sum \Delta RAAS$ – the ratio of each essential amino acid (EAA) score to the minimal essential amino acid score, %;

n – the quantity of essential amino acids – 8.

Clinical usage of the functional effectiveness of the developed gerodietetic product was carried out at the Department of surgery of the State Institution "Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n. a. D.F. Chebotarev". During the study 2 groups per 18 elderly patients (age 65-82 years) with somatic diseases and injuries were selected. The representatives of the 1-st group additional to standard nutrition diet had per 2 portions of the developed products in liquid state (in the morning and in the evening) during 10 days. The representatives of the 2-nd group had only standard nutritional diet. The study of the clinical efficacy of the developed product for enteral nutrition was carried out on a set of indicators, which included studies of the general, in particular physical and psycho-emotional, well-being of patients, total protein level in blood.

Statistical processing of the obtained experimental data was made in accordance with the Student's t-test using special computer programme package SPSS Statistics vs. 20. Average quantity, standard deviation, standard deviation error were calculated. The statistically significant level was considered, its value was less than 5 %.

Results and their discussion

The main factor that makes it possible to evaluate the nutritional, especially energy, value of products for enteral nutrition is the content of macronutrients. Because of it, the content of macronutrients was researched also for establishing the conformity of the researched products to the needs of the target contingent of consumers (older adults). The obtained results are presented in Table 1.

Table 1

The content of macronutrients in dry soluble products, g/100 g

Macronutrients	Control sample	Developed product
Proteins	18.49±0.21	18.18±0.26
Lipids	17.79±0.15	11.82±0.12
Carbohydrates	56.81±0.48	62.08±0.44

The obtained experimental data about the content of macronutrients allows concluding that the developed product for enteral nutrition is characterized by a high content of protein component. This is due to the fact that proteins have the specific metabolic effects, which are explained by special metabolic activity of these products on the human body (recovery of protein losses, provision of plastic material for muscles and bones).

Using the results about the ratio of macronutrients in the developed gerodietetic product for enteral nutrition it can be stated that it meets the analyzed specific needs of the elder people in the main food substrates [6; 8–16].

The research results of amino acids qualitative and quantitative composition are presented in Table 2.

Table 2

The amino acids composition of products for enteral nutrition, mg/g of crude protein

Amino acids name	Products content, mg/g of crude protein	
	Control sample	Developed product
<i>Essential amino acids</i>		
Isoleucine	45.8 ± 2.2	46.8 ± 2.6
Lysine	65.6 ± 3.1	67.8 ± 3.2
Leucine	79.4 ± 3.8	72.4 ± 3.4
Methionine	22.5 ± 0.9	28.6 ± 1.7
Threonine	48.1 ± 2.2	51.1 ± 2.7
Tryptophan	14.4 ± 0.6	16.9 ± 0.8
Phenylalanine	27.9 ± 1.2	32.3 ± 1.4
Valine	57.3 ± 2.3	52.5 ± 2.2
Total	361.0 ± 16.3	368.4 ± 18.2
<i>Conditionally essential amino acids</i>		
Cystine	13.5 ± 0.7	10.4 ± 0.5
Tyrosine	25.7 ± 1.1	26.4 ± 1.2
Total	39.2 ± 1.8	36.8 ± 1.7
<i>Nonessential amino acids</i>		
Alanine	46.1 ± 2.1	47.4 ± 1.8
Arginine	39.5 ± 1.8	29.8 ± 0.7
Asparagine acid	107.5 ± 5.1	103.4 ± 4.3
Glycine	21.0 ± 0.9	21.1 ± 0.6
Glutamine	237.1 ± 11.0	261.4 ± 11.8
Histidine	34.7 ± 1.2	15.7 ± 0.6
Ornithine	Traces	
Proline	64.0 ± 2.9	63.8 ± 2.4
Serine	49.9 ± 1.8	51.9 ± 1.9
Total	599.8 ± 26.8	594.5 ± 24.1

Basing on the results of conducted study the amino acid score was researched. The obtained data are presented in Table 3.

Table 3

Amino acids score of the developed product for enteral nutrition

<i>Essential amino acids</i>	FAO/WHO scale	Control sample		Developed product	
		mg/g crude protein	score, %	mg/g crude protein	score, %
Isoleucine	40	45.8	114.5	46.8	117.0
Lysine	55	65.6	119.3	67.8	123.3
Leucine	70	79.4	113.4	72.4	103.4
Methionine + cystine	35	36.0	102.9	39.0	111.4
Threonine	40	48.1	120.3	51.1	127.8
Tryptophan	10	14.4	144.0	16.9	169.0
Phenylalanine + tyrosine	60	53.6	89.3	58.7	97.8
Valine	50	57.3	114.6	52.5	105.0
Total	–	409.6	–	405.2	–

The data, presented in Table 3, prove the fact that the proteins of the developed gerodietetic product for enteral nutrition are characterized by high biological value of protein component. It is explained by balanced essential amino acids composition. The dominant amino acid of the developed product is tryptophan (159.0 %); limited ones – phenylalanine and tyrosine (97.8 %). For the control sample dominant and limiting amino acids were also mentioned ones (144.0 % and 89.3 % relevantly). These core of amino acids for the gerodietetic product was higher (on 14.8 % and 8.7 % respectively). Improvement of the amino acid composition can

be explained by the usage of protein-based whey concentrate WPC-80 of high biological value in the developed product and the partial usage of plant origin proteins in the control one.

At the same time, the products proteins amino acid score calculation doesn't give a complete evaluation of their biological value. The human body requires proteins as a plastic material only in measures of limiting amino acids, in other case they are spent to meet energy needs. That is why for receiving an additional information the proteins biological value was assessed using the amino acid score difference factor (AASDF). The received results are presented in Table 4.

Table 4

The biological value of products for enteral nutrition protein component, %

Index	Master sample	Control sample	Developed product
The amino acid score difference factor (AASDF)	0	25.4	21.5
Biological value	100	74.6	78.5

Basing on the received results it was found that the developed gerodietetic dry soluble product's for enteral nutrition amino acid score difference factor (AASDF) was 21.5 %. It was on 15.3 % less than the corresponding index of the control sample. As a result, the biological value of the developed product's protein part is on 3.9 % higher than the corresponding index of the control sample.

The results of the developed product's clinical approbation give an opportunity to state that the patients consumed it in a ready-to-drink liquid state with moderate pleasure. Allergies and undesirable effects were not detected.

Obtained results showed that the patients, who consumed the product, had quicker normalization of total protein level in blood than the patients in the control group (Table 5).

Table 5

The results of clinical usage of the gerodietetic product for enteral nutrition

Index	Control group		Developed group	
	the beginning of study	the end of study	the beginning of study	the end of study
Protein level in blood	N* – (20–25 %)	N* – (12–14 %)	N* – (20–25 %)	N* – (8–9 %)

where N* – lower level of total protein level in blood according to the laboratory of State Institution «Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n. a. D.F. Chebotarev».

The conducted study of gerodietetic product's clinical usage allow to confirm that persons, who consumed it, in comparison with the representatives of the control group, had more pronounced tendencies to the improvement of physical and psycho-emotional state. In particular, the total protein level in blood was normalized faster (on 33.3–35.7 %), the period of staying in the hospital (on 12–15 %), treatment and rehabilitation were reduced. It is expected that first of all this fact is substantiated by the biological value of protein component.

Conclusion

Based on the results of provided assessment of the developed gerodietetic product for enteral nutrition protein's component (including comparing with the control sample) its high nutritional and biological value was determined:

the macronutrients content was in accordance with the norms, recommended for the representatives of the older age groups, the amino acids composition was enough balanced, the assessed biological value of its protein component was rather high (78.5 %). Also usage effectiveness and protein's component high biological value were proved by the results of clinical approbation. Through this process, the developed gerodietetic product for enteral nutrition can be recommended for consumption by representatives of the older age groups with high physiological and psycho-emotional loads, metabolic dysfunctions, disorders and injuries.

The further researches prospects are the evaluation and detailed analysis of the developed gerodietetic product's food, especially biological, value, in particular the content of fatty acids,

vitamins, mineral elements and their digestibility by human organism.

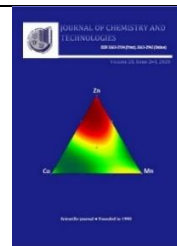
Bibliography

- [1] Nutrition and development: a global challenge. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.fao.org/3/u9920t/u9920t07.htm>
- [2] Enteral Nutrition Market Report. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.nutritioncare.org/ENMarketReport/>
- [3] Towards a European Food and Nutrition Policy. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://edepot.wur.nl/423602>
- [4] Bhandalkar Sh. Enteral Nutrition Market Overview and Forecast to 2025 / Sh. Bhandalkar, T. Kunzel. – N.-Y. : BG Company, 2018. – 89 p.
- [5] Нездолій А. Маркетингові дослідження очікувань цільової аудиторії споживачів продуктів із функціональною направленістю / А. Нездолій, Д. Антюшко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №11 (77). – С. 26–30.
- [6] Григоров Ю.Г. Питание после шестидесяти / Ю.Г. Григоров, С.Г. Козловская – К. : Знання, 1985. – 48 с.
- [7] Чеботарев Д.Ф. Слово о старости / Д.Ф. Чеботарев. – М. : Знание, 1992. – 64 с.
- [8] Смолянський Б.Л. Справочник по лечебному питанию для диет-сестер и поваров / Б.Л. Смолянський, Ж.И. Абрамова. – Л. : Медицина, 1984. – 304 с.
- [9] Притульська Н. Критерії розробки харчових продуктів геродіетичного призначення / Н. Притульська, Д. Антюшко // Товари і ринки. – 2016. – №2 (22). – С. 83–92.
- [10] Антюшко Д.П. Биологическая активность композиции с глюкозамином в питании крыс при моделировании повреждений хрящевой и соединительной тканей / Д.П. Антюшко, А.О. Нездолій // Вопр. питания. – 2016. – Т. 25. № 2. – С. 72–75.
- [11] Погожева А.В. Значение макро- и микроэлементов пищи в оптимизации минеральной плотности костной ткани / А.В. Погожева // Consilium Medicum. – 2015. – № 2. – С. 61–65.
- [12] Пузин С.Н. Оптимизация питания пожилых людей как средство профилактики преждевременного старения / С.Н. Пузин, А.В. Погожева, Потапов // Вопр. питания. – 2018. – Т. 87, № 4. – С. 69–77.
- [13] Amarantos E. Nutrition and quality of life in older adults / Amarantos E., Martinez A., Dwyer J. // J Gerontol A Biol Sci Med Sci. – 2001. – №2. – С. 54–64.
- [14] Guiroz Y. Recommended dietary allowances (RDA) for elderly / Y. Guiroz. – Paris : ULI, 2008. – 143 p.
- [15] Morley J.E. Geriatric nutrition / J.E. Morley, D.R. Thomas. – N.-Y. : CRC Press, 2007. – 590 p.
- [16] Nutrition for older persons. World Health Organization programs. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.who.int/nutrition/topics/ageing/en/index1.html>.
- [17] Ahmed T. Assessment and management of nutrition in older people and its importance to health / T. Ahmed, N. Haboubi // Clin. Interv Aging. – 2010. – №9. – P. 207–216.
- [18] Патент 116754 Україна. МПК А23L 33/196 А61К 31/00. Суміш для ентерального харчування геродіетичного призначення / Притульська Н.В., Карпенко П.О., Антюшко Д.П., Гавалко Ю.В. Заявник та патентотримувач Київський національний торговельно-економічний університет. – №г201609484, заяв. 14.09.2016, опубл. 12.06.2017. – Бюл. № 11.
- [19] James R. Instruction manual single-column amino acid analysis / R. James, Ph. Benson. – California : Durrum Chemical Corporation Printed, 1976. – 35 p.
- [20] Козаренко Т.Д. Ионообменная хроматография аминокислот (Теоретические основы и практика) / Т.Д. Козаренко, С.Н. Зуев, Н.Ф. Муляр. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 160 с.
- [21] Dietary protein quality evaluation in human nutrition: report of an FAO Expert Consultation (1985). [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.fao.org/ag/humannutrition/35978-02317b979a686a57aa4593304ffc17f06.pdf>
- [22] Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint FAO/WHO/UNU expert consultation. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43411>
- [23] Wolfe R. Protein quality as determined by the Digestible Indispensable Amino Acid Score: evaluation of factors underlying the calculation / R. Wolfe, S. Rutherford, I. Kim, P. Moughan Nutr Rev. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27452871/>
- [24] Антюшко Д.П. Оценка пищевой ценности продуктов для энтерального питания / Д.П. Антюшко, Ю.В. Гавалко // Вопр. питания. – 2019. – Т. 88. № 5. – С. 63–71.
- [25] Рогов И.А. Химия пищи / И.А. Рогов, Л.В. Антипова, Н.И. Дунченко. М. : КолосС, 2007. – 853 с.
- [26] Толстогузов В.Б. Новые формы белковой пищи (Технологические проблемы и перспективы производства) / В.Б. Толстогузов. – М.: Агропромиздат, 1987. – 303 с.

References

- [1] Nutrition and development: a global challenge. <http://www.fao.org/3/u9920t/u9920t07.htm>
- [2] Enteral Nutrition Market Report. <http://www.nutritioncare.org/ENMarketReport/>
- [3] Towards a European Food and Nutrition Policy. <https://edepot.wur.nl/423602>
- [4] Bhandalkar Sh., Kunzel T. (2018). Enteral Nutrition Market Overview and Forecast to 2025. N.-Y., USA : BG Company.
- [5] Нездолій А., Антюшко Д. [Marketing researches of products with functional direction target consumer audience]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015; №11 (77); 26–30. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51073>
- [6] Hryhorov Yu.H., Kozlovskaya S.H. (1985). [Nutrition after sixty]. Kyiv, Ukraine: Knowledge (in Russian).
- [7] D.F. Chebotarev (1992). [A word about old age]. Moscow, Russian Federation: Knowledge (in Russian).
- [8] Smolianskyi B.L. Abramova Zh.Y. (1984). [Health nutrition guide for dieters and chefs]. Leningrad, Russian Federation: Medicine (in Russian).
- [9] Притульська Н., Антюшко Д. [Criteria for the development of older adults food products]. *Commodities and markets*. 2016; №2 (22); 83–92. (in Ukrainian). http://nbuv.gov.ua/UJRN/tovary_2016_2_12
- [10] Антюшко Д.П., Нездолій А.О. [The biological activity of the composition with glucosamine in the diet of rats in the modeling of cartilage and connective tissue damage]. *Questions of Nutrition*. 2016; 25 (2); 72–75. (in

- Russian). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2017-00023>
- [11] Порожева А.В. [The importance of macro and micronutrients of food in optimizing the mineral density of bone fabric]. *Consilium Medicum*. 2015; №2; 61-65. (in Russian). <https://cyberleninka.ru/article/n/znachenie-makro-i-mikroelementov-pischi-v-optimizatsii-mineralnoy-plotnosti-kostnoy-tkani/viewer>
- [12] Пузин С.Н., Порожева А.В., Потапов В.Н. [Optimization of elderly people nutrition as a means of preventing premature aging]. *Questions of Nutrition*. 2018; 87 (4); 69-77. (in Russian). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2018-10044>
- [13] Amarantos E., Martinez A., Dwyer J. Nutrition and quality of life in older adults. *J Gerontol A Biol Sci Med Sci*. 2001; №2; 54-64. https://doi.org/10.1093/gerona/56.suppl_2.54
- [14] Guiroz Y. (2008). Recommended dietary allowances (RDA) for elderly. Paris, France: ULI.
- [15] Morley J.E., Thomas D.R. (2007). Geriatric nutrition. N.-Y., USA: CRC Press.
- [16] Nutrition for older persons. World Health Organization programs. <http://www.who.int/nutrition/topics/ageing/en/index1.html>.
- [17] Ahmed T., Haboubi N. (2010). Assessment and management of nutrition in older people and its importance to health. *Clin. Interv Aging*, №9, 207-216. <https://doi.org/10.2147/CIA.S9664>
- [18] Prytulska N., Karpenko P., Antiushko D., Havalko Yu. (2017). Ukraine Patent №116754. Kyiv, Ukraine. Kyiv National University of trade and economics.
- [19] James, R., Benson Ph. (1976). [Instruction manual single-column amino acid analysis]. California, USA: Durrum Chemical Corporation Printed.
- [20] Kozarenko T.D., Zuev S.N., Muliar N.F. (1981). [Ion exchange chromatography of amino acids (Theoretical background and practice)]. Novosibirsk, Russian Federation: Science. Sib. department (in Russian).
- [21] Dietary protein quality evaluation in human nutrition: report of an FAO Expert Consultation (1985). <http://www.fao.org/ag/humannutrition/35978-02317b979a686a57aa4593304ffc17f06.pdf>
- [22] Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint FAO/WHO/UNU expert consultation. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43411>
- [23] Wolfe R., Rutherford S., Kim I., Moughan P. Protein quality as determined by the Digestible Indispensable Amino Acid Score: evaluation of factors underlying the calculation. *Nutr Rev*. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27452871/>
- [24] Antiushko D.P., Havalko Yu.V. [Evaluation of the nutritional value of products for enteral nutrition]. *Questions of Nutrition*. 2019; 88 (5); 63-71. (in Russian) <https://www.doi.org/10.24411/0042-8833-2019-10055>
- [25] Rohov Y.A., Antypova L.V., Dunchenko N.Y. (2007). [Chemistry of food]. Moscow, Russian Federation: KolosS (in Russian).
- [26] Tolstohuzov V.B. (1987). [New forms of protein food (Technological problems and production prospects)]. Moscow, Russian Federation: Agropromizdat (in Russian).



UDC 504.064.4:661.872.22

REDUCING THE TECHNOGENIC LOAD ON THE ENVIRONMENT DUE TO THE TECHNICAL SOLUTION FOR THE DISPOSAL OF IRON SULPHATE

Hanna V. Barsukova, Marina Y. Savchenko-Pererva

*Sumy National Agrarian University, H. Kondratieva str., 160, Sumy, Ukraine, 40021**Received 21 June 2020; accepted 2 September 2020; available online 4 November 2020***Abstract**

The aim of the study is to reduce the technogenic load on the environment from acidic wastes of titanium production by developing a technology for utilizing iron sulphate to obtain ferum paste (II, III) of oxides-hydroxides and ammonium sulfate solution as target products. The accumulation of such large-tonnage waste as iron vitriol is one of the environmental problems in the regions where such enterprises are located.

Iron sulphate is 24 % free sulfuric acid. Thanks to biogeochemical processes, solutions of sulfuric acid, penetrating through groundwater, reach large areas of land. As a result, the structure of the soil changes. Contamination occurs with titanium and chromium ions, which are part of the waste. As a result of favorable meteorological conditions, it spreads in the form of acid rain over long distances and damages ecosystems. This article is devoted to the problem of formation, accumulation and disposal of chemical waste. A radical solution for the utilization of accumulated iron sulphate has been proposed. The main physical and chemical processes of the developed technology are revealed. The processes of ammonolysis, oxidation and formation of a suspension, as well as filtration of the precipitate were studied. It was found that the resulting precipitate is magnetite. Obtaining this magnetite allows it to be used in the steel industry.

Key words: environment; iron sulfate; ammonolysis; oxidation; target products.

ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОЇ НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ЗА РАХУНОК ТЕХНІЧНОГО РІШЕННЯ ПО УТИЛІЗАЦІЇ ЗАЛІЗНОГО КУПОРОСУ

Ганна В. Барсукова, Марина Ю. Савченко-Перерва

*Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кіндратієва, 160, Суми, 40021, Україна***Анотація**

Метою дослідження є зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище від кислотних відходів титанового виробництва шляхом розробки технології утилізації залізного купоросу з отриманням в якості цільових продуктів пасту ферум (II, III) оксидів-гідроксидів і розчину амоній сульфату. Накопичення таких багатотоннажних відходів, як залізний купорос, відноситься до ряду екологічних проблем у регіонах, де розташовані такого роду підприємства. Залізний купорос на 24 % складається з вільної сульфатної кислоти. Завдяки біогеохімічним процесам розчини сульфатної кислоти, проникаючи у підземні води, потрапляють на великі площі суші. Внаслідок чого змінюється структура ґрунтів. Відбувається їх забруднення іонами Титану і Хрому, які є частиною відходів. У результаті сприятливих метеорологічних умов забруднення поширюються у вигляді кислотних дощів на великі відстані та завдають шкоди екосистемам. Ця стаття присвячена проблемі утворення, накопичення і знешкодження хімічних відходів. Запропоновано радикальне рішення для утилізації накопиченого залізного купоросу. Визначені основні фізико-хімічні процеси розробленої технології. Вивчено процеси амонолізу, окиснення і утворення суспензії, а також фільтрації осаду. Встановлено, що отриманий осад являє собою магнетит. Отримання цього магнетиту дозволяє використовувати його в сталеливарній промисловості. Отриманий магнетит може бути використаний у сталеливарній промисловості.

Ключові слова: довкілля; сульфат заліза; амоноліз; окиснення; цільові продукти.

**Corresponding author: tel. +380660091070; e-mail: rodik2311@gmail.com*

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082018

СНИЖЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ЗА СЧЕТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

Анна В. Барсукова, Марина Ю. Савченко-Перерва

Сумський національний аграрний університет, ул. Герасима Кондратьєва, 160, Суми, 40021, Україна

Аннотация

Целью исследования является снижение техногенной нагрузки на окружающую среду от кислотных отходов титанового производства путем разработки технологии утилизации железного купороса с получением в качестве целевых продуктов пасты ферум (II, III) оксидов-гидроксидов и раствора аммоний сульфата. Накопление таких многотоннажных отходов как железный купорос относится к ряду экологических проблем в регионах, где расположены такого рода предприятия.

Железный купорос на 24 % состоит из свободной серной кислоты. Благодаря биогеохимическим процессам растворы серной кислоты, проникая в подземные воды, попадают на большие площади суши. В результате меняется структура почвы. Происходит загрязнение ионами титана и хрома, которые являются частью отходов. В результате благоприятных метеорологических условий загрязнения распространяются в виде кислотных дождей на большие расстояния и наносят ущерб экосистемам. Эта статья посвящена проблеме образования, накопления и обезвреживания химических отходов. Предложено радикальное решение для утилизации накопленного железного купороса. Выявлены основные физико-химические процессы разработанной технологии. Изучены процессы аммонолиза, окисления и образования суспензии, а также фильтрации осадка. Установлено, что полученный осадок представляет собой магнетит. Получение этого магнетита позволяет использовать его в сталелитейной промышленности. Полученный магнетит может быть использован в сталелитейной промышленности.

Ключевые слова: окружающая среда; сульфат железа; аммонолиз; окисление; целевые продукты.

Вступ

Серед низки екологічних проблем, які мають місце в Україні, особливо гостро стоїть проблема відходів. Основним джерелом утворення відходів у Сумській області є підприємство хімічної промисловості ПАТ «Суміхімпром». При виробництві титан (VI) оксиду формується багатотоннажний твердий відхід на основі ферум (II) сульфату. У результаті тривалої діяльності цехів по виробництву титан (VI) оксиду в відвалі на території ПАТ «Суміхімпром» накопичилося близько 1.5 млн т залізного купоросу. Зазначений відвал, по суті, має масштаби техногенного родовища, проте він не переробляється через відсутність безпечних технологій. Ситуація ускладнюється тим, що існує значна різниця між обсягами накопичення відходів і обсягами їх знешкодження та використання. Отже, накопичення сульфатної кислоти є основною причиною погіршення екологічних показників регіону [1].

З аналізу ситуації, що склалася, можна прийти до висновку, що утилізація накопиченого відходу є проблемою актуальною. Основою даного дослідження є знаходження такого технічного рішення, яке б радикально дозволило залучити великі обсяги відходу до переробки. Для досягнення такої мети більше шансів у розробці технології переробки залізного купоросу на суміш із ферум (II, III) оксидів-гидроксидів (ОГФ) і розчин амоній сульфату [2–5].

Основним завданням держави для покращення рівня екологічної безпеки регіонів, де розташовані підприємства з титанового виробництва на сьогоднішній день є отримання залізородних окатишів для металургійної промисловості. Вони дозволять скоротити видобуток залізної руди і поліпшити стан навколишнього середовища.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Аналітичний огляд патентно-технічної літератури показує, що виникла необхідність в розробці нової технології, яка б дозволила б залучити великі об'єми відходу і тим самим покращити екологічний стан регіону, заснована на отриманні тонкодисперсних ферум (II, III) оксидів-гидроксидів (ТОГФ). Пошукова інформація спрямована на знаходження способу, який знешкодить залізний купорос як шкідливий кислий забруднювач навколишнього середовища [6; 7].

Літературний пошук показав, що нейтралізація вільної сульфатної кислоти досягається взаємодією залізного купоросу з аміаком, що призводить до утворення амоній сульфату і ферум (II) оксиду. У 1930-х роках кільком американським фірмам було запропоновано практично ідентичні способи отримання амоній сульфату (що не містить заліза) з ферум (II) сульфату без його попереднього окиснення.

Методи ґрунтувалися на взаємодії водного розчину залізного купоросу з газоподібним аміаком або аміачною водою з утворенням амоній сульфату і ферум (II) гідроксиду [6; 8].

Відомі й інші способи отримання амоній сульфату з залізного купоросу, що характеризуються послідовністю стадій окиснення і дії аміаку. Як правило, для здійснення стадії окиснення в технології використовуються спеціальні окиснювачі-реагенти. При більш глибокому вивченні технологій з'ясовується, що відтворити процесів далеко не просто. Дуже часто для їх реалізації необхідний досить якісний залізний купорос [9–14].

Однак утворення осаду ОГФ – це складний процес. Тому пошук у патентній літературі способів утворення кристалів ОГФ, які можна легко відфільтрувати, залежить від наступних факторів:

а) процеси осадження частинок ферум (II) гідроксиду з використанням високомолекулярних реагентів. Представлені результати експериментальних досліджень кінетики осадження частинок ферум (II) гідроксиду в присутності поліакриламідних домішок. Описана методика проведення досліджень кінетики осадження [6; 15].

б) вплив значної агрегації первинно утворених елементів на осадження суспензії.

Доведено, що процес інтенсивного перемішування впливає на швидкість осадження та утворення суспензії. Експерименти проводилися в лабораторному скляному рефлекторному реакторі, що являє собою циліндричну посудину, усередині якої міститься конус для завантаження реагентів (розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і NaOH). Результати експериментів порівнювались із розрахунковими даними, виконаними на основі математичної моделі процесу.

Взаємозв'язок між об'ємом утвореного осаду і швидкістю його осадження може бути передбачений на основі емпіричного рівняння для різних типів змішуваних суспензій. Для незмішуваних суспензій осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ спостерігаються аномально високі швидкості осадження, які на порядок вище, ніж швидкість осадження суспензій того ж самого осаду, змішаного перед початком осадження. Це є наслідком швидкого змішування первинних частинок утвореного $\text{Fe}(\text{OH})_3$. У цьому випадку великі скупчення щільно зв'язаних частинок мають неправильну форму і швидко осаджуються.

Під час плавлення спостерігається поява перших елементів. Однак цей процес призупиняється тоді, коли їх осадження скінчилось. Тому сукупність елементів, зруйнованих під час перемішування, в

майбутньому не відновлюється. Знайдено оптимальні параметри процесу осадження, які дозволяють отримувати агрегати агрегованих частинок максимальних розмірів і, відповідно, збільшувати швидкість осадження, використовуючи менше обладнання [6; 16].

в) вплив умов старіння на вміст води в гранульованих гідроксидах металів. Вивчено поведінку води в окремих і змішаних гідроксидах деяких металів у процесі їх старіння. Показана роль умов зберігання у механізмі старіння гідроксидів металів та вміст у них OH-груп і H_2O [6; 17].

Узагальнений аналіз зібраної інформації про основні аспекти розробленої технології показав, що, хоча існує чимало публікацій з проблеми переробки залізного купоросу, немає інформації про роботу із застарілими відвалами (техногенними родовищами).

Проведений літературний огляд дозволяє зробити висновок про необхідність розробки оригінального апарату, завданням якого буде отримання сипучих шматків залізного купоросу. Основний принцип роботи апарату – сухе подрібнення шматків і відділення на ситах від непотрібних предметів, які так чи інакше забруднили відвал. Такими забрудненнями можуть бути будівельне і побутове сміття, комодозна сірка і вапняковий щебінь. Металеві компоненти можливі у вигляді деталей відпрацьованих механізмів.

Доцільно отримати слабкий розчин амоній сульфату по відношенню до ферум (II) сульфату. Границі концентрації готового розчину ферум (II) сульфату обов'язково повинні бути співставлені з якістю твердої фази, яка буде отримана амонілізом. Згідно з зібраною інформацією, тверда фаза в пульпі раціонально сформована у вигляді магнетиту.

Питання кількісної оцінки процесу відділення продуктів реакції відмивання водорозчинних сполук від твердої фази в літературі не з'ясовано. Однак ефективної промивки водорозчинних солей дуже важко досягти. Відомо, що якісне промивання осаду досягається тільки після 12-кратного промивання [18].

Таким чином, виходячи з багатьох публікацій, найкращі умови для розділення суспензії шляхом декантування або фільтрації встановлюються у разі, коли в суспензії утворюються частинки магнетиту [19–22].

Мета дослідження – зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище від кислотних відходів титанового виробництва шляхом розробки

технології утилізації залізного купоросу з отриманням в якості цільових продуктів пасти ОГФ і амоній сульфату.

Завдання дослідження:

- дослідження впливу залізного купоросу на довкілля;
- проведення хімічного аналізу вихідної сировини (залізний купорос);
- проведення низки дослідів для знаходження оптимальних умов переробки залізного купоросу на амоній сульфат та пасту ОГФ [23];
- вивчення доцільності використання цільових продуктів: амоній сульфату та пасти ОГФ.

Матеріали и методи

Важливим аспектом при проведенні дослідження було дотримання всіх положень методики відбору проб залізного купоросу [23]. Визначення складу відвального залізного купоросу, утвореної пасти ОГФ та її промивання проводилось аналітичним шляхом [23–27].

Було визначено вміст:

- ферум (загальний) [28]. 10 см³ розчину ретельно переносили до редуктора Джонса та додавали 15 см³ сульфатної кислоти та 10 см³ води. У редукторі Джонса проходить процес відновлення протягом 10 хвилин. Через 10 хвилин відновлений розчин зливали у колбу, промиваючи редуктор Джонса спочатку сульфатною кислотою, а потім водою. Отриманий розчин титрували 0.1 N розчином KMnO₄. Титрування закінчувалось при появі слабо-рожевого кольору розчину, який не зникав протягом 30 с. Після появи такого забарвлення на бюретці відмічали об'єм KMnO₄, витраченого на титрування.
- ферум (II) катіон [28]. 10 см³ розчину ретельно переносили до конічної колби для титрування ємністю 250 см³. Отриманий розчин титрували 0.1 N розчином KMnO₄.
- ферум (III) катіон [28] визначали як різницю між масовими частками загального феруму та ферум (II) катіону.
- сульфат (II) аніон (загальний) [29]. 1–2 г пасти ОГФ зважували з похибкою не більше 0.001 г, поміщали у мірну колбу ємністю 250 см³, приливали 10 см³ HNO₃конц., кип'ятили 10–15 хвилин, охолоджували, доводили до мітки, перемішували. Отриманий розчин фільтрували. 50 см³ фільтрату піпеткою переносили до стакану, додавали 25 мл води та нагрівали. До нагрітого розчину додавали 60 мл гарячого BaCl₂. Отриманий розчин кип'ятили 5 хвилин до отримання осаду білого

кольору. Отриманий осад відмивали на фільтрі 200–300 мл гарячої води. Далі фільтрувальний папір разом із осадом переносили до тигля, який потім зважували. Тигель із осадом ставляли на гарячу плитку та прогрівали осад до появи золи. Потім тигель переносили до муфелю, де температура сягала 700 °С. Тигель у печі перебував близько часу. Після цього тигель охолоджували та зважували.

- нітрогену [30]. 1–2 г пасти ОГФ зважували з похибкою не більше 0.001 г, поміщали у мірну колбу ємністю 250 см³, приливали 10 см³ розчину HCl (1:1), кип'ятили 5 хвилин, охолоджували, доводили до мітки, перемішували. Отриманий розчин фільтрували. 10 см³ отриманого розчину переносили піпеткою до конічної колби ємністю 250 см³, додавали декілька крапель метилоранжу до появи червоного кольору. Далі додавали 2 см³ NaOH, 10 см³ буферного розчину, перемішуючи та по стінках колби приливали 5 см³ хлораміну. Колбу закривали пробкою, перемішували та залишали на 15 хвилин.

Потім додавали 5 см³ розчину KCL, 10 см³ розчину сірчаної кислоти (1:10), знову колбу закривали пробкою та залишали у темному місці на 5 хвилин і титрували розчином Na₂S₂O₃ у присутності 0.5 см³ розчину крохмалю, який додавали в кінці титрування після появи слабо-жовтого забарвлення розчину. Титрування продовжували до знебарвлення розчину.

Одночасно проводили контрольний дослід з дистильованою водою і з тією ж кількістю реактивів.

- вологи [31]. Для визначення масової частки вологи у досліджуваному продукті брали наважку приблизно 2–4 г на аналітичних вагах. Наважку поміщали до бюксу та знову зважували. Потім бюкс з наважкою поміщали до сушильної шафи на 3 години. Температура у печі – 105 °С. Після сушіння бюкс витягували із шафи, охолоджували та знову зважували.

Хімічні та фізичні перетворення залізного купоросу проходили на установці, яка складалась з: колби, штативу, мішалки, термометру та електричної плитки. Процеси відмивання пасти ОГФ від надмірного вмісту сульфур у відбувались на установці, яка оснащена нутч-фільтром «Буревестник-ROCKER300» та манометром. Для ефективної фільтрації репульпованого осаду ОГФ на дно воронки вкладали тканину арт. 56277 діаметром 6 см, яку використовують на

сьогодні в цеху жовтих залізоокисних пігментів підприємства ПАТ «Сумхімпром» [1].

Збільшений зразок пасти ОГФ та фільтрату було отримано в умовах Державного підприємства «Сумський науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів» [32]. Математичні залежності оптимальних умов технології та розрахунок основних параметрів проводився за допомогою Microsoft Office Excel 2010.

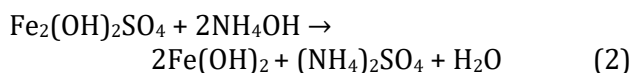
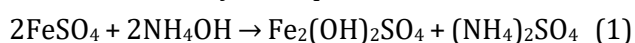
Результати та їх обговорення

Першим етапом створення нової технології було проведення аналізу вихідної сировини. Зразок вихідної речовини для хімічного аналізу було взято безпосередньо на підприємстві ПАТ «Сумхімпром». Склад зразка залізного купоросу, який використовувався в ході дослідження, став базою для нової технології [33].

Масова частка: $\text{Fe}_{\text{заг}}$ – 19.2 %, Fe^{+2} – 19.0 %, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{заг}}$ – 56 %, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{вільн}}$ – 21 %.

Для здійснення нової технології необхідна аміачна вода [1]. Аміачна вода, яка використовується для амонізації розчинів залізного купоросу, містить 23 % NH_3 .

У основі розроблюваної технології – отримання ТОГФ [1]. У процесі створення нової технології було проведено цілий ряд тестових дослідів. Дослідження показали, що в основі технології переробки ферум (II) сульфату лежить відомий процес амонілізу розчину залізного купоросу аміачною водою. Визначено, що процес амонілізу розчинів вихідного FeSO_4 супроводжується утворенням суспензії $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що важко розділяється, відповідно наступним рівнянням:



Отримана суспензія містить ферум (II) гідроксид, який представляє собою драглеподібний продукт зеленого кольору. Розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – 0.96×10^{-6} г / л при 20 °С, густина 3.4 г / см³.

Суспензія, що містить ферум (II) гідроксид, погано розділяється як методом декантації, так і методом фільтрації. Відомо, що технологія практично ніколи не включає процеси виділення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ з нейтралізованої суспензії.

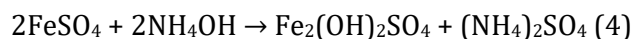
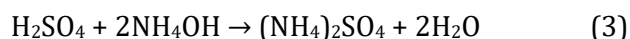
Відзначимо, що реакція згідно з рівнянням (2) протікає повільніше, ніж реакція, відповідна до рівняння (1). Для отримання

суспензії, яка повинна мати прийнятний рівень фільтрації у виробництві пігментів, проводять стадію «визрівання» твердої фази.

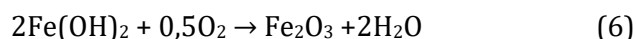
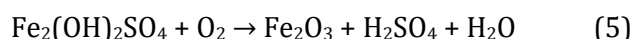
У раніше проведених роботах обґрунтовано, що для формування ферум (III) гідроксидів, які легко фільтруються і розділяються, доцільно вводити у вихідний розчин іони Fe^{3+} та при амонізації в осад виділяти ферум (III) оксиди переважно у вигляді магнетиту Fe_3O_4 . Виникає потреба в процесі окиснення повітрям [6; 18].

Процес окиснення повітрям проводили при інтенсивному перемішуванні, причому окиснення і нейтралізація можуть здійснюватися спільно або окремо. Дослідженнями було встановлено, що для отримання суспензії, яка досить ефективно розділяється, зовсім не обов'язково, щоб кількості Fe^{2+} і Fe^{3+} у пасті відповідали співвідношенням у магнетиті.

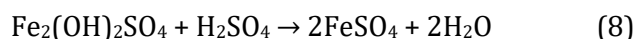
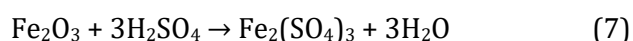
У ході досліджень були визначені умови отримання суспензії, яку можна легко відфільтрувати за допомогою фільтрів під тиском. З проведених дослідів було виявлено, що залізний купорос збагачений достатньою кількістю сульфатної кислоти, яку необхідно було знешкодити та амонізувати амоній гідроксидом, а потім вже проводити неповний амоніліз.



У отриманій суспензії проводиться потім часткове окиснення повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану.



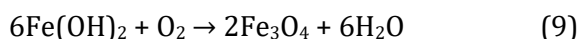
Під час окиснення кислотність суспензії різко падає з 7.5 до 4. Заздалегідь вихідний зразок залізного купоросу було розділено навпіл. З першою частиною було проведено знешкодження сульфатної кислоти, яка входить до складу відходу, та неповний амоніліз, внаслідок чого утворилась суспензія. Для покращення процесу фільтрації такої суспензії було додано другу частину вихідного розчину [1].



Процес поєднання суспензії та другої частини первинного розчину дає можливість знаходження в одному розчині двох та трьох валентного заліза одночасно.

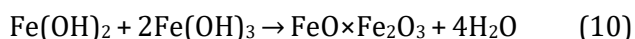
Таким чином, утворюється вторинний розчин, який обробляють аміачною водою. Кислотність такого розчину знижується до 7–8. Одночасно відбувається процес окиснення за рахунок пропускання через розчин повітря. У результаті утворюється суспензія зі складним хімічним складом. Суспензія має досить високу ступінь фільтрації, осад має магнітні властивості.

Процес окиснення повітрям і утворення твердої фази є наступним:



Реакцію окиснення проводять при рН середовища рівною 8 і температурі 80 °С. Повітря при цьому барботують в розчин. Магнетит має чорний колір і густину 5.2 г / см³.

При додаванні коагулянту швидкість осадження магнетиту збільшується. Утворення магнетиту з розчинів необхідно розглядати як взаємодію ферум (II, III) гідроксидів і оксидів:



Однак існує вірогідність того, що спочатку ферум (II) гідроксид окиснюється до ферум (III) гідроксиду. Утворений $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаємодіє з неокисненим $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Але при виробництві жовтих пігментів під час окиснення утворюється легкофільтрований осад гетиту (FeOOH) і H^+ .

Іони H^+ , які вивільнилися, знижують рН суспензії. Відповідно до цього з розчинів солей тривалентного феруму при надлишковій амонізації може відбутися несприятливий процес утворення солей типу FeOHSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ [1].

Поява в розчині таких солей уповільнює процес фільтрації та підвищує вміст $\text{SO}_{3\text{заг}}$ в осаді. Наявність Сульфуру погіршує якість металургійної сировини. Тому невідмитий від $\text{SO}_{3\text{заг}}$ осад не може бути корисним для цільового використання.

Висновки.

1. Актуальна науково-технічна задача в напрямку реалізації принципів підвищення рівня екологічної безпеки регіонів, в яких розташовані підприємства з виробництва пігментного титан (IV) оксиду, вирішена шляхом розробки нової технології утилізації накопиченого багатотоннажного відходу.

2. Хімічний склад зразків Іршинського ільменітового концентрату і відходу майже однаковий, тому моногідратний залізний купорос можна використовувати в якості

сировини для металургійної промисловості, отримуючи з нього залізорудні окатиші.

3. Встановлено, що при простій технології обробки розчину залізного купоросу аміачною водою за схемою «окиснення – нейтралізація» або «нейтралізація – окиснення» швидкість окиснювальних процесів низька, отримані суспензії погано фільтруються.

4. Для формування ОГФ, які легко фільтруються і розділяються, доцільно вводити в вихідний розчин іони Fe^{3+} і при амонізації в осаді виділяти ферум (III) оксиди переважно у вигляді магнетиту Fe_3O_4 . Таким чином, в розроблюваної технології була обґрунтована потреба в організації процесу окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} [15].

5. Оскільки процес «старіння» досить тривалий і може тривати від десяти годин до декількох днів, ця операція є неприйнятною для розроблюваної технології. Саме в наших дослідженнях основна увага приділялася питанню досягнення технологічної прийнятності та економічності стадії відділення ОГФ від розчину амоній сульфату.

6. Технологія утворення ТОГФ дозволить замінити на підприємствах чорної металургії бетоніт, який вводиться в якості водовбирної добавки в залізорудний концентрат на стадії агломерації. Це поліпшить екологічний стан регіонів, де розташовані хімічні підприємства, що виробляють титан (IV) оксид.

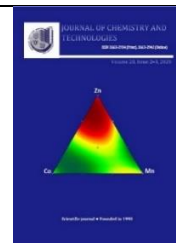
Bibliography

- [1] Барсукова Г. В. Зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище при утилізації заліза залізного пігменту діоксиду титану: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата / Ганна Володимирівна Барсукова. – Сумський державний університет, 2017. – 157 с.
- [2] Гурець Л. Напрямки утилізації сульфату заліза / Л. Гурець // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів інженерного факультету. Конференція присвячена Дню науки України та 60-річчю Сумського державного університету. – Суми: Видавництво СумДУ. – 2008. – Ч. 1. – 126с.
- [3] Хорошавин Л.Б. Основные технологии переработки промышленных и твердых бытовых отходов: [учебник. руководство] / Л.Б. Хорошавин, В.А. Беляков, Е.А. Свалов // Минобрнауки РФ, Урал. – Екатеринбург: Уральское изд-во. – 2016. – 220с.
- [4] Хорошавин Л.Б. Экологическое развитие технологий переработки отходов /Л.Б. Хорошавин, В.А. Беляков // Наука вчера, сегодня, завтра: XXX Международная научно-практическая конференция. – Новосибирск: Изд-во АНС Сибак. – 2016. – №1 (23). – С.69–81.
- [5] Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М.Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко,

- М. А. Олійник. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. — 354 с.
- [6] Барсукова Г. Аналіз наукових та інформаційних джерел для отримання легко фільтруються осадів $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Нові рішення в сучасних технологіях / Г. Барсукова, С. Вакал, Є. Карпович // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – С. 160–164.
 - [7] Пат. 90156 Україна, МПК C01G 49/08 (2006.01). Спосіб отримання суміші тонкодисперсних оксидів-гідроксидів заліза (OГЗ) з магнітними властивостями / Г.В. Барсукова, С.В. Вакал, Є.О. Карпович (Україна); заявник та патентовласник СумДУ - № 201315467; заявл. 30.12.2013; опубл. 12.05.2014, Бюл. №9. – 3с.
 - [8] Rawlings D. E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates / D. E Rawlings // Review. Microbial Cell Factories. – 2005. – P. 4–13.
 - [9] Chekioua A. Purification of H_2SO_4 of pickling bath contaminated by $\text{Fe}(\text{II})$ ions using electrodialysis process / A. Chekioua, R. Delimi // International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15. Energy Procedia 74. – 2015. – P. 1418–1433.
 - [10] Guikuan Y. Speciation of the H_2SO_4 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – FeSO_4 – H_2O system and development of an expression to predict the redox potential of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ couple up to 150 °C / Y. Guikuan, Z. Liming, G. O. Oscar, A. Edouard // Hydrometallurgy. – 2014. – P. 147–148:196–209. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2014.05.008
 - [11] Effects of dissimilatory sulfate reduction on Fe-III (hydr)oxide reduction and microbial community development / M.J. Kwon, M.I. Boyanov, D.A. Antonopoulos [et al.] // Geochim Cosmochim Acta. – 2014. – P. 177–190.
 - [12] Hongmin W. Application and Progress of Chemical Iron Sludge / W. Hongmin, L. Manman // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2016. – N 8(7). – P. 98–103.
 - [13] Feng X. Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation / X. Feng, L. Jiang, Y. Song // Chemistry Eng. J. – 2016. – Vol. 285. – P. 101–111.
 - [14] Environmental Protection of Chemical Industry / L. Q. Zhang, X. F. Liu, Y. J. Wang [et al.] // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – 31(03). – 244–247.
 - [15] Heyden B.P. Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils / B.P. Heyden, A.N. Roychoudhury // Cur Pollution. – 2015. – Rep 1. – P. 265–279.
 - [16] A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes / A. Akcil, C. Erust, S. Ozdemiroglu [et al.] // J. Clean Prod. – 2015. –P. 86:24–36.
 - [17] Mun A. Influence of aging conditions on water content in pelletized metal hydroxides / A. Mun // Integrated use of mineral raw materials. – 1981. – № 12. – 12L136. – P. 29–32.
 - [18] Барсукова Г. Особливості етапів промивання та відстоювання осаду від оксидів-гідроксидів заліза (OГЗ) / Г. Барсукова // Інноваційний розвиток сучасної науки: Збірник статей Міжнародної науково-практичної конференції. - Уфа. - 2014. - С.3. - С. 26–28.
 - [19] Вплив додавання фосфогіпсу на виділення фосфору при біохімічній обробці шламів стічних вод / Ю.Черниш, М. Балінтова, Л. Пляцук [та ін.] // Міжнародна конференція присвячена навколишньому середовищу "Охорона здоров'я". – 2018. – С. 1–14.
 - [20] Санников А. А. Исследование некоторых процессов образования оксида и гидроксида железа (III) применительно к технологии производства железоокисных пигментов / А.А. Санников // Сборник 5-й научно-технической конференции УПИ. – 1976. – 16L132. – С. 86–87.
 - [21] Study of Precipitates from Mine Water after Defrosting and Oxidation / M. Balintova, S. Demcak, M. Holub, M. Hurakova // Solid State Phenom. – 2016. – P. 234–239.
 - [22] Пат. 272686 Канада, МПК C 01 G 49/08. Production of magnetite from ferrous salt solutions / W. Kunda (Canada); заявник та патентовласник Sherrit Gordon Mines - № 23L116P; заявл. 25.02.77; опубл. 27.10.81.- 5с.
 - [23] National Center for Biotechnology Information. Summary PubChem Compound for CID 6097028, Ammonium Sulfate. Retrieved October 10, 2020, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonium-sulfate>.
 - [24] Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles / A. Ali, H. Zafar, M. Zia [et al.] // Nanotechnol Sci Appl. – 2016. – P. 49–67.
 - [25] Mohapatra M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review / M. Mohapatra, S. Anand // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2010. – Vol. 2. – N 8. – P. 127–146.
 - [26] Babay S. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of magnetite $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by one-step co precipitation route / S. Babay, T. Mhiri, M. Toumi // J. Mol. Struct. – 2015. – 1085. – P. 286–293.
 - [27] Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review / E. A. Campos, D. V. Stockler Pinto, J. I. Sampaio de Oliveira [et al.] // J. Aerosol. Technol. Manag., São José dos Campos. – 2015. – Vol.7. – N 3. – P. 267–276.
 - [28] ГОСТ 23581.0.-2008. Национальный стандарт российской федерации. Железные руды, концентраты, агломераты и окатыши. - Общие требования к методам химического анализа, 2008. - 16с.
 - [29] ГОСТ 10671.5.-1974. Межгосударственный стандарт. Методы определения сульфатов. - Госстандарты СССР: СС, 1974. – 9с.
 - [30] ГОСТ 10671.4. – 2016. Государственные стандарты СССР. Методы определения примеси соединений азота общие. - Госстандарты СССР: СС, 2016. – 16с.
 - [31] Ahmed M. J. Simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions / M. J. Ahmed, U. K. Roy // Turk J Chem. – 2009. – N 33. – P. 709–726.
 - [32] Карпович Э. А. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса / Э.А. Карпович, В.Г. Зареченный // Экология и здоровье человека. Утилизация отходов: труды конференции. – Щелкино.- 2001. –№ 2. - С. 396–397.
 - [33] ГОСТ 4148. – 1978. Государственные стандарты СССР. Сульфат железа (II) 7-водный. Характеристики. - Государственные стандарты СССР, 1978. – 9с.

References

- [1] Barsukova, H. V. (2017). *Reducing anthropogenic impact on the environment on disposal of iron sulphate pigment titanium dioxide production* (Candidate of Technical Sciences dissertation). https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/52071/1/diss_Barsukova.pdf;jsessionid=E4E58BF2BD24F0E367AB129118A4908E
- [2] Gurets, L. (2008). [Directions of utilization of iron sulphate]. *Publ. House*, (1), 126-127 (in Ukrainian).
- [3] Horoshavin, L.B., Belyakov, V.A., Svalov, E.A. (2016). *[Basic technologies for processing industrial and solid municipal waste: textbook. manual]*. Publ. House. (in Russian).
- [4] Horoshavin, L.B., Belyakov, V.A. (2016). [Ecological development of waste processing technologies]. *Publ. House*, 1(23), 69–81 (in Russian).
- [5] Voloshin, M.D., Chernenko, Ya. M., Ivanchenko, A.V., Oliynyk, M.A. (2016). *[Technology of inorganic substances. Mineral fertilizers]*. Textbook. Dniprodzerzhynsk: DSTU. (in Ukrainian).
- [6] Barsukova, H., Vakal, S., Karpovych, E. (2013). [Analysis of scientific and information sources for obtaining easily filtered precipitates of $\text{Fe}(\text{OH})_3$. New solutions in modern technologies]. *Bull. of NTU «KhPI»*. Kharkiv, 160–164 (in Ukrainian).
- [7] Barsukova, G.V., Vakal, S.V., Karpovich, E.O. (2014). The method of obtaining a mixture of finely divided oxides-hydroxides of iron (OGZ) with magnetic properties. *Ukraine Patent No. 90156* U. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.
- [8] Rawlings, D. E. (2005). Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Micr. Cell Fact. Rev.*, 4–13. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-4-13>
- [9] Chekioua, A., Delimi, R. (2015). Purification of H_2SO_4 of pickling bath contaminated by $\text{Fe}(\text{II})$ ions using electrodialysis process. *Energy Proc.*, 74, 1418 – 1433.
- [10] Guikuan, Y., Liming, Z., Oscar, G. O., Edouard, A. (2014). Speciation of the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system and development of an expression to predict the redox potential of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ couple up to 150 °C. *Hydrometallurgy*, 196–209. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2014.05.008
- [11] Kwon, M.J., Boyanov, M.I., Antonopoulos, D.A., Brulc, J.M., Johnston, E.R., Skinner, K.A. (2014). Effects of dissimilatory sulfate reduction on Fe-III (hydr)oxide reduction and microbial community development. *Geochim Cosmochim Acta*, 129, 177–190.
- [12] Hongmin, W., Manman, L. (2016). Application and Progress of Chemical Iron Sludge. *J. Chem. Pharm. Res.*, 8(7), 98-103. www.iocpr.com.
- [13] Feng, X, Jiang, L., Song, Y. (2016). Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. J.*, 285, 101–111.
- [14] Zhang, L. Q., Liu, X. F., Wang, Y. J. (2011). Environmental Protection of Chemical Industry, *J. Chem. Pharm. Res.*, 31(03), 244-247.
- [15] Heyden, B.P., Roychoudhury, A.N. (2015). Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils. *Cur Pollution*, 1, 265–279. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0020-2>
- [16] Akcil, A, Erust, C, Ozdemiroglu, S, Fonti, V, Beolchini, F. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *J. Clean Prod.*, 86, 24–36.
- [17] Mun, A. (1981). Influence of aging conditions on water content in pelletized metal hydroxides. *Integr. use of mineral raw mat.*, 12, 29–32.
- [18] Barsukova, H. (2014). [Peculiarities of stages of washing and settling of sediment from iron oxides-hydroxides (OHF)]. *Ufa*, 3, 26–28 (in Ukrainian).
- [19] Chernysh, Y., Balintova, M., Plyatsuk, L., Holub, M., Demcak, S. (2018). [The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 1-14 (in Ukrainian). doi:10.3390/ijerph15061269.
- [20] Sannikov, A. (1976). [The study of some processes formation of iron oxide and hydroxide (III) in relation to the technology for the production of iron oxide pigments]. *UPI: Theses*, 3(1), 86-87 (in Russian).
- [21] Balintova, M., Demcak, S., Holub, M., Hurakova, M. (2016). Study of Precipitates from Mine Water after Defrosting and Oxidation. *Solid State Phenom*, 234–239.
- [22] Kunda, W. (1981). Production of magnetite from ferrous salt solutions. *USA Patent No. 1111230*.
- [23] National Center for Biotechnology Information (2020). *Summary PubChem Compound for CID 6097028, Ammonium Sulfate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonium-sulfate>.
- [24] Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S., Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 9, 49–67. doi: 10.2147/NSA.S99986.
- [25] Mohapatra, M., Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. *Int. J. Eng., Sci. and Tech.*, 2 (8), 127–146.
- [26] Babay, S., Mhiri, T., Toumi, M. (2015) Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by one-step coprecipitation route. *J. Mol. Struct.* 1085, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.067>
- [27] Campos, E. A., Stockler Pinto, D. V., Sampaio de Oliveira, J. I., Mattos, E. de C., Lazzarini Dutra, R. de C. (2015). Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review. *J. Aerosp. Technol. Manag., São José dos Campos*, 7 (3), 267–276. <https://doi.org/10.5028/jatm.v7i3.471>.
- [28] National standard of the Russian Federation. (2008). *[Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets]*. (GOST 23581.0-2008). Moscow, Russian Federation: General requirements for chemical analysis methods (in Russian).
- [29] Interstate standard of the USSR. (1974). *[Methods for the determination of sulfates]*. (GOST 10671.5-1974). USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [30] Interstate standard of the USSR. (2016). *[Methods for determination of nitrogen compounds impurity general]*. (GOST 10671.4-2016). USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [31] Ahmed, M. J., Roy, U. K. (2009). A simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions. *Turk J. Chem*, 33, 709 – 726. <https://doi.org/10.3906/kim-0802-9>.
- [32] Karpovich, E.A., Zarechenny, V.G. (2001). [Involvement in the production of fertilizers of acidic iron sulfate]. *Shchelkino*, 2, 396-397. (in Russian).
- [33] State standards of the USSR. (1978). *[Ferrous (II) sulphate 7-aqueous. Specifications]*. (GOST 4148-1978). USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).



UDC 669.018

STRUCTURE AND CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Fe-BASED CAST HIGH-ENTROPY ALLOYS

Volodymyr A. Polonsky, Valerii F. Bashev, Oleksandr I. Kushnerov

Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine

Received 12 July 2020; accepted 5 August 2020; available online 4 November 2020

Abstract

The structure, electrochemical behavior, and corrosion resistance of samples of cast high-entropy alloys systems Fe – Cr – Cu – Ni – Mn – Si and Fe – Co – Cu – Ni – Mn – Si in a neutral solution of sodium chloride were studied. Selection of components of the studied alloys was carried out on the basis of the criteria adopted in the literature for the high-entropy alloys composition based on calculation of the entropy and enthalpy of mixing, valence electron concentrations as well as the difference between the atomic radii of the components. Using X-ray diffraction analysis, the phase composition and crystal lattice parameters of the investigated high-entropy alloys were determined. It was established that the Fe₅CoCuNiMnSi alloy is a solid solution with a face-centered cubic lattice, while the Fe₅CrCuNiMnSi alloy contains two solid solutions with a face-centered and solid solution with body-centered cubic lattices. The values of stationary potentials and areas of electrochemical stability of alloys, as well as the density of corrosion currents, are determined. It has been shown that samples of the Fe₅CrCuNiMnSi alloy behave inertly in corrosion tests.

Key words: high-entropy alloys; structure; phase composition; electrochemical properties; corrosion resistance; microstructure.

СТРУКТУРА ТА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Володимир А. Полонський, Валерій Ф. Башев, Олександр І. Кушнерьов

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

Анотація

Досліджено структуру, електрохімічну поведінку та корозійну тривкість зразків литих високоентропійних сплавів систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si у нейтральному розчині натрій хлориду. Підбір компонентів досліджених сплавів здійснювався, виходячи з прийнятих у літературі критеріїв компоновки та оцінки фазового складу високоентропійних сплавів, основаних на обчисленні ентропії та ентальпії змішування, концентрацій валентних електронів, а також різниці атомних радіусів компонентів. За допомогою рентгенофазового аналізу визначений фазовий склад та параметри кристалічних ґраток досліджених високоентропійних сплавів. Встановлено, що сплав Fe₅CoCuNiMnSi являє собою твердий розчин із гранецентрованою кубічною ґраткою, в той час як в структурі сплаву Fe₅CrCuNiMnSi присутні два тверді розчини із гранецентрованою і твердий розчин із об'ємноцентрованою кубічними ґратками. Визначені величини стаціонарних потенціалів та області електрохімічної стабільності сплавів, а також густини струмів корозії. Показано, що зразки сплаву Fe₅CrCuNiMnSi в корозійних випробуваннях поведуть себе інертно.

Ключові слова: високоентропійні сплави; структура; фазовий склад; електрохімічні властивості; корозійна тривкість; мікроструктура

*Corresponding author: e-mail: polva57@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082019

СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Владимир А. Полонский, Валерий Ф. Башев, Александр И. Кушнерев

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепро, Украина

Аннотация

Исследованы структура, электрохимическое поведение и коррозионная стойкость образцов литых высокоэнтروпийных сплавов систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si и Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si в нейтральном растворе натрия хлорида. Подбор компонентов исследованных сплавов осуществлялся, исходя из принятых в литературе критериев компоновки и оценки фазового состава высокоэнтропийных сплавов, основанных на вычислении энтропии и энтальпии смешивания, концентраций валентных электронов а также разницы атомных радиусов компонентов. При помощи рентгенофазового анализа определен фазовый состав и параметры кристаллических решеток исследованных высокоэнтропийных сплавов. Установлено, что сплав Fe₅CoCuNiMnSi представляет собой твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой, в то время как в структуре сплава Fe₅CrCuNiMnSi присутствуют два твердых раствора с гранецентрированной и твердый раствор с объемноцентрированной кубическими решетками. Определены величины стационарных потенциалов и области электрохимической стабильности сплавов, а также плотности токов коррозии. Показано, что образцы сплава Fe₅CrCuNiMnSi в коррозионных испытаниях ведут себя инертно.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; структура; фазовый состав; электрохимические свойства; коррозионная стойкость; микроструктура.

Вступ

Розвиток теорій і технологій в галузі створення нових матеріалів призвів до збільшення кількості елементів у складі багатокомпонентних сплавів. У останні десятиліття розроблено новий клас металевих сполук – так звані багатокомпонентні високоентропійні сплави (ВЕС) [1–3]. Такі сплави вміщують у собі не менше п'яти елементів у еквіатомних або достатньо близьких до еквіатомних концентраціях (зазвичай від 5 до 35 ат.%). Головна особливість ВЕС полягає у формуванні однофазних, термодинамічно стійких твердих розчинів заміщення з кубічною об'ємноцентрованою (ОЦК) або гранецентрованою (ГЦК) ґраткою. Стабілізація твердого розчину при кристалізації забезпечується високою ентропією змішування компонентів у розплаві. Максимальне значення ентропії змішування, вочевидь, досягається при еквімолярних співвідношеннях елементів.

Дослідження ВЕС показали, що для них є можливим формування нанорозмірних структур і навіть аморфних фаз [1–4]. Це відбувається завдяки значним викривленням ґратки, які зумовлені різницею в атомних радіусах елементів заміщення. При цьому також зменшується швидкість дифузійних процесів, що знижує швидкість зростання кристалітів, що в свою чергу призводить до отримання дрібнокристалічної структури.

У останні роки, окрім традиційних еквіатомних ВЕС, інтенсивно досліджуються багатокомпонентні сплави, концентрації

елементів у яких сильно відрізняються між собою (так звані нееквіатомні ВЕС) [5; 6]. Такі нееквіатомні сплави значно розширюють можливості для поліпшення характеристик ВЕС, оскільки можуть складатися з декількох фаз із принципово різними властивостями, наприклад, пластичної ГЦК-фази та твердої й крихкої інтерметалічної фази. Речовини, що поєднують у собі властивості кількох різних типів матеріалів, становлять значний науковий інтерес [7; 8]. Яскравим прикладом нееквіатомного ВЕС може слугувати так звана високоентропійна сталь або високоентропійний сплав, головною складовою якого є залізо [6].

Властивості ВЕС визначаються їх елементним складом і структурою. Завдяки стійкості до іонізуючих випромінювань, високій твердості та зносостійкості і, одночасно, достатній пластичності, вони можуть бути перспективними матеріалами для багатьох галузей техніки [9–13]. Особливо цінними є ВЕС, які поєднують поліпшені механічні характеристики із корозійною тривкістю [14–16].

Метою роботи стало дослідження електрохімічної та корозійної поведінки зразків нееквіатомних високоентропійних сплавів (високоентропійних сталей) систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si у нейтральному розчині натрій хлориду.

Матеріали і методи експерименту

Об'єктом дослідження були високоентропійні сплави на основі заліза, які містили: 50 ат.% Fe, 10 ат.% Cr, 10 ат.% Cu, 10

ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe₅CrCuNiMnSi) та 50 ат.% Fe, 10 ат.% Co, 10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe₅CoCuNiMnSi).

Підбір компонентів досліджених ВЕС здійснювався на основі параметрів, які визначені в літературі як основні характеристики ВЕС [1; 2; 17; 18]. До таких величин відносять: ентропію змішування компонентів ΔS_{mix} , ентальпію змішування ΔH_{mix} , термодинамічний параметр Ω , топологічний параметр δ , що характеризує різницю у атомних радіусах компонентів сплаву та концентрацію валентних (s+d) електронів у розрахунку на один атом (valence electron concentration, VEC).

Ентропія змішування компонентів ΔS_{mix} визначається за рівнянням:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1)$$

де c_i – атомна частка елемента із номером i ; R – універсальна газова стала.

Ентальпія змішування ΔH_{mix} визначається рівнянням

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i,j=1,i \neq j}^n \omega_{ij} c_i c_j, \quad (2)$$

де $\omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$. ΔH_{mix}^{AB} – ентальпія змішування для бінарного сплаву елементів А та В у рідкому стані.

Параметр Ω визначений як

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (3)$$

де T_m – середня температура плавлення сплаву з n компонентів:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (4)$$

Компоненти сплаву також не повинні сильно відрізнятися один від одного за атомними радіусами, що можна охарактеризувати наступним параметром:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (6)$$

де r_i – атомний радіус елемента із номером i .

Концентрація валентних електронів у розрахунку на один атом (VEC) визначається за формулою:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (7)$$

де $(VEC)_i$ – концентрація валентних електронів (з урахуванням d -електронів) для елемента із номером i .

Литі зразки сплавів були отримані за допомогою печі Таммана із використанням мідної виливниці (швидкість охолодження $\sim 10^2$ К/с). [17; 18]. Для частини зразків була додатково проведена термообробка (відпалювання) при температурі 1000 °С протягом 5 годин. Така операція призводить до більш рівномірного розподілу компонентів у литому зразку [1; 2].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводився із застосуванням дифрактометра ДРОН-2.0 у монохроматизованому $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Для визначення фазового складу та параметрів кристалічних ґраток різних фаз отримані дифрактограми аналізували із використанням програмного забезпечення QualX2 [19]. Мікроструктуру зразків сплавів досліджували за допомогою мікроскопу НЕОРНОТ-21.

Для проведення електрохімічних досліджень до зразків підпаявали контакт із мідного дроту. Одну зі сторін зразка полірували, і надалі її поверхня слугувала робочим електродом. Інші поверхні разом із місцем контакту ізолювали лаком ХВЛ та тефлоновою стрічкою. Електрохімічні дослідження виконані за допомогою потенціостата ПІ-50-1 та програматора ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. Допоміжним електродом була платинова пластина. Електродом порівняння слугував хлоридсрібний напівелемент, з'єднаний з коміркою через капіляр Луггіна, заповнений робочим розчином. Усі потенціали наведені відносно цього електрода. Дослідження проведені в 5 % нейтральному розчині натрій хлориду. Величину рН розчину контролювали за допомогою іонміра ЕВ-74 та коригували додаванням відповідних лугу або кислоти. Температура розчину під час експериментів – 20 ± 2 °С. У ході поляризаційних вимірювань розчин не перемішували. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с.

Результати експерименту та їх обговорення

Згідно із [20], високоентропійними можуть вважатися сплави, для яких значення $\Delta S_{mix} \geq 11$ Дж/(моль·К). Відповідно до [21], у структурі ВЕС, для яких $\Omega \geq 1.1$ та $\delta \leq 6.6$ %, замість складних інтерметалічних сполук та аморфних фаз утворюються тверді розчини

заміщення (прості та впорядковані). При цьому утворення невпорядкованих твердих розчинів слід очікувати, якщо значення ентальпії змішування лежить у діапазоні $-15 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ кДж/моль}$ а $\delta \leq 4.6 \%$ [20; 21]. Тип кристалічної ґратки для твердих розчинів, що утворюються в структурі ВЕС пов'язаний із концентрацією валентних електронів. Згідно із [22], при $VEC > 8$ у сплаві має місце формування твердого розчину із ґраткою типу ГЦК, при $VEC < 6.87$ – типу ОЦК, і при $6.87 < VEC < 8$ слід очікувати формування

двофазних твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК решіток. У той самий час у [23] наведені дещо інші співвідношення: формування твердого розчину з ґраткою типу ГЦК слід очікувати при $VEC > 8.2$; з ґраткою типу ОЦК – при $4.25 < VEC < 7.2$; при $7.2 < VEC < 8.2$ слід очікувати формування двофазних твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК ґраток. Усі вищезгадані параметри для досліджених сплавів Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si розраховані на основі даних [24; 25] та наведені у табл. 1.

Table 1

Values of ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , VEC and Ω of casted $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ high – entropy alloys.

Таблиця 1

Значення ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , VEC та Ω для високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$.					
Alloy	ΔH_{mix} , kJ/mol	ΔS_{mix} , J/(mol·K)	δ , %	VEC	Ω
$\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$	-10.36	12.45	3.48	7.8	2.11
$\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$	-10.64	12.45	3.45	8.1	2.01

Їх аналіз дозволяє зробити припущення, що в сплаві $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ повинно відбутися формування твердого розчину типу ГЦК, а в $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ – ОЦК + ГЦК.

Вивчення дифрактограм (рис. 1) дозволило встановити, що в структурі досліджених високоентропійних сплавів основу складають невпорядковані тверді розчини із кристалічними ґратками типу ГЦК. Однак при тому, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ є однофазним, фазовий склад сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ є більш складним. Він містить одночасно дві ГЦК-фази

разом із фазою ОЦК (табл. 2), що підтверджує результати теоретичного прогнозування фазового складу досліджених ВЕС. Оскільки ОЦК-фази зазвичай характеризуються вищою твердістю та крихкістю у порівнянні із більш м'якими та пластичними ГЦК-фазами, результуюча усереднена мікротвердість сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ повинна бути вищою, ніж у сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (що підтверджується дослідженнями ВЕС подібного фазового складу [18]).

Table 2

Phase composition and crystal lattice parameters of casted $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ high-entropy alloys.

Таблиця 2

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток литих зразків високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$.

Alloy	Phase composition
$\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$	FCC ($a = 0.361 \text{ nm}$)
$\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$	FCC1 ($a = 0.3607 \text{ nm}$) + FCC2 ($a = 0.3656 \text{ nm}$) + BCC ($a = 0.281 \text{ nm}$)

Електрохімічні та корозійні експерименти проводили згідно з методиками, які були раніше застосовані нами для зразків квазікристалічних сплавів [26; 27].

Величини стаціонарних потенціалів ($E_{\text{ст}}$) сплавів визначались у 5 %-му розчині NaCl з pH = 6.9 – 7.0 шляхом довготривалої реєстрації $E_{\text{ст}}$ -залежності до отримання незмінного значення потенціалу. Не термооброблений сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ має більш від'ємне значення $E_{\text{ст}}$ (–0.52 В), що повинно зумовлювати його більшу корозійну активність. Після термообробки цей показник дещо зміщується до більш позитивних значень (–0.49 В). Більш інертним виявився сплав

$\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$. У невідпаленому стані величина $E_{\text{ст}}$ для нього дорівнює –0.47 В, а після операції термообробки вона зміщується до значення –0.41 В. Таким чином, для обох сплавів операція термообробки призводить до певного зміщення величини стаціонарного потенціалу в бік більш позитивних значень.

Поляризаційні дослідження виконані з метою визначення зон електрохімічної інертності досліджених зразків сплавів, за межами яких у катодній області відбувається відновлення деполяризатора, яким в нейтральному середовищі є кисень повітря, а в анодній – окиснення сплавів та окиснення води. Вважається, що існує пряма кореляція

між шириною зони електрохімічної інертності та корозійною тривкістю матеріалу. Також цей

метод дозволяє визначити величини струмів корозії ($i_{\text{кор}}$).

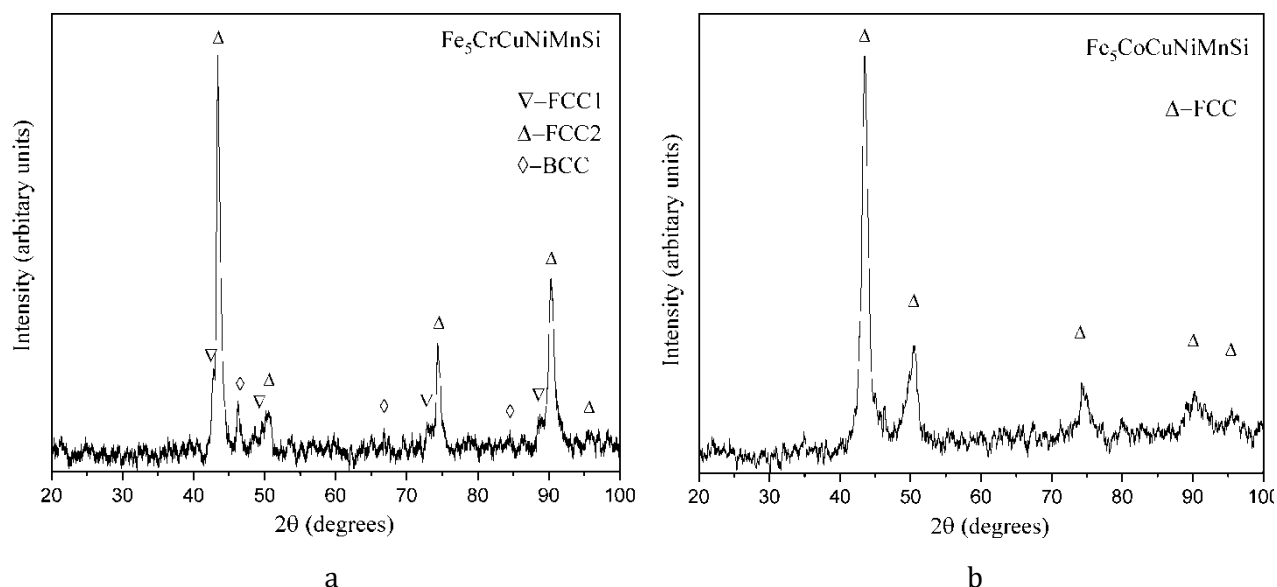


Fig. 1. XRD patterns of casted $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (a) and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (b) high-entropy multicomponent alloys.

Рис. 1. Дифрактограми литих зразків високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (a) та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (b).

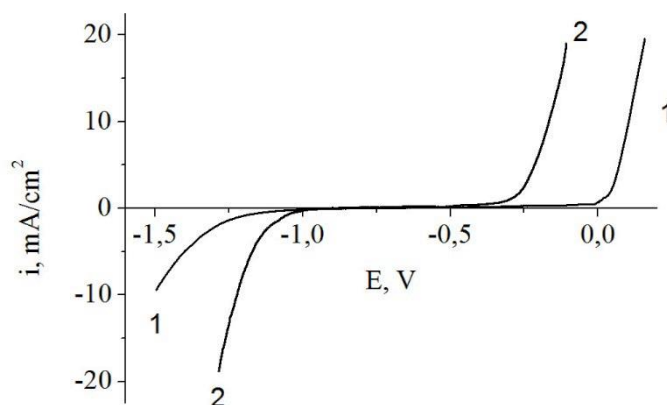


Fig. 2 Polarization dependences obtained for cast alloys $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (1) and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (2) in a solution of 5% NaCl.

Рис. 2 Поляризаційні залежності, отримані для литих сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (1) та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (2) у розчині 5 %-го NaCl.

На рис. 2 наведено вольтамперограми, які було отримано для досліджених сплавів у розчині 5 %-го NaCl при $\text{pH}=6.9$. Виходячи з отриманих залежностей можна стверджувати, що для сплаву $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ зона електрохімічної інертності більш вузька і знаходиться в межах від -1.0 В до -0.3 В. Для сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ зона електрохімічної інертності знаходиться в межах від -1.0 В до -0.1 В, тобто в порівнянні зі сплавом $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ вона розширилась в анодний бік на 0.2 В. Це можна пояснити заміною в складі сплаву кобальту на хром, який при окисненні утворює сполуки, здатні пасивувати

поверхню. Процес корозії у нейтральному сольовому розчині для обох сплавів відбувається з кисневою деполяризацією. У таких умовах швидкість визначальною стадією звичайно є дифузія кисню до поверхні сплаву.

На рис. 3 представлені ділянки вольтамперограм поблизу значень стаціонарних потенціалів, побудовані в напівлогарифмічних координатах, з яких визначались густини струмів корозії. Логарифм цієї величини відповідає точці перетину дотичних до двох гілок графіку. З'ясувалось, що для сплаву $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ $i_{\text{кор}}$

дорівнює 0.18 mA/cm^2 і він значно перевищує $i_{\text{кор}}$ для сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (0.07 mA/cm^2).

Аналогічні поляризаційні вимірювання проведені також і для термооброблених сплавів. Оскільки розміри зон електрохімічної стабільності та їх розташування практично не

змінилися і майже співпали з графіками на рис. 3, вони не наведені у статті. Розраховані значення струмів корозії для відпалених сплавів наступні: $i_{\text{кор}}(\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}) = 0.14 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{кор}}(\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}) = 0.07 \text{ mA/cm}^2$.

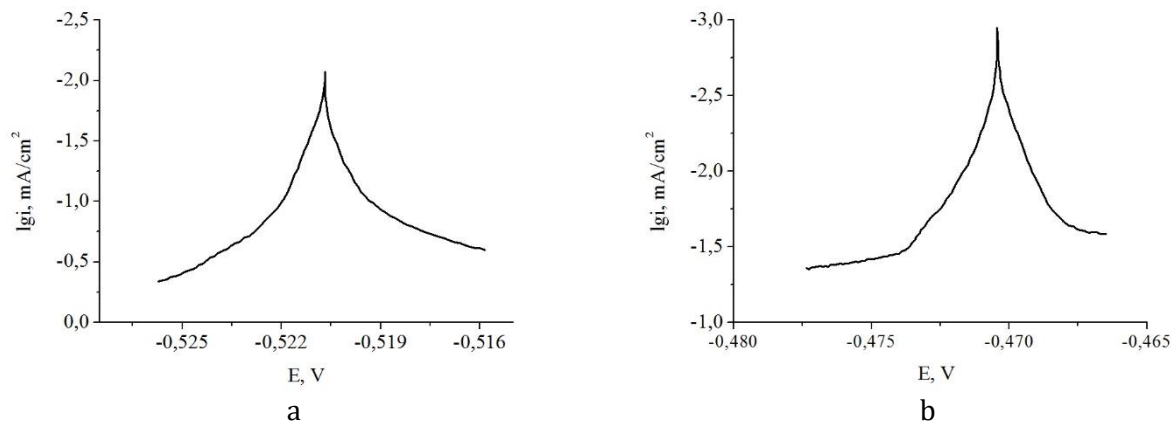


Fig.3 $\lg i$, E - dependences obtained for cast alloys $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (a) and $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (b) in a solution of 5% NaCl; pH = 6.9; $V = 1 \text{ mV/s}$
Рис.3 $\lg i$, E - залежності, отримані для литих сплавів $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (a) та $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (б) у розчині 5 %-го NaCl

Корозійна поведінка зразків сплавів була досліджена шляхом постановки модельних корозійних випробувань у розчині 5 %-го NaCl з pH=6.9. Зважаючи на невелику поверхню зразків, випробування проводили шляхом їх повного занурення у розчин NaCl при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ з періодичним контролем стану поверхні через 1, 2, 4 та 8 діб від початку експерименту. На зразках сплаву

$\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ вже через добу випробувань на поверхні з'являються ділянки, вкриті продуктами корозії у вигляді плям рудого кольору. На зразках сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ і поступово формується суцільна сіра плівка продуктів корозії.

Різницю в характері перебігу корозії досліджених сплавів можливо простежити на мікрофотографіях рис. 4.

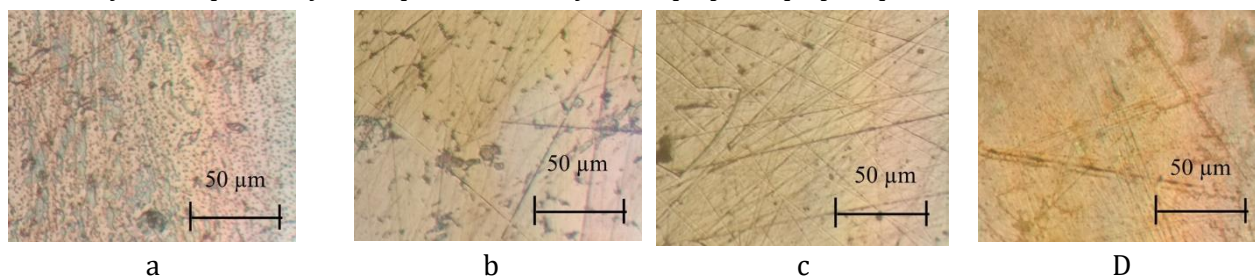


Fig.4 Surface condition of samples of $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (a, b) and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (c, d) alloys: in the process of corrosion tests. x500: a, c - before the tests; b, d - after 8 days of testing

Рис.4 Стан поверхні зразків сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (a, б) та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (в, г): в процесі корозійних випробувань. x500: а, в – до випробувань; б, г – через 8 діб випробувань

Результати модельних корозійних випробувань свідчать, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ не є корозійно тривким. Вже через добу випробувань він вкривається шаром продуктів корозії, які не мають захисних властивостей. Через 8 діб випробувань продукти корозії повністю вкривають всю поверхню зразка. Зразки сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ поведуть себе інертно і на їх поверхні лише

з'являються тонкі плівки продуктів корозії у вигляді кольорів мінливості.

Висновки

Встановлено, що в структурі досліджених нееквіатомних високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ основу складають неупорядковані тверді розчини із кристалічними ґратками типу ГЦК. Однак фазовий склад сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ є більш

складним і містить одночасно дві ГЦК-фази разом із фазою ОЦК.

Визначено величини стаціонарних потенціалів сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ у нейтральному 5 %-му розчині NaCl . З'ясовано, що заміна в складі сплавів кобальту на хром призводить до зсуву величин стаціонарних потенціалів до більш позитивних значень. Показано, що термооброблені сплави мають більш позитивні стаціонарні потенціали, що може бути пов'язано з їх більш досконалою структурою.

За результатами поляризаційних вимірювань визначені області електрохімічної стабільності досліджених зразків сплавів. У негативній області потенціалів для всіх досліджених сплавів вони досягають величини -1.0 В. Це свідчить про однаковий характер катодного процесу, який у нейтральному розчині натрій хлориду проходить з кисневою деполяризацією. У позитивній області потенціалів більш стабільний сплав $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$. Розраховані величини струмів корозії як до проведення операції термообробки, так і після неї. Показано, що їх значення більш високі для сплаву $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$.

За результатами модельних корозійних випробувань, проведених у нейтральному 5 %-му розчині NaCl протягом 1 – 8 діб з'ясовано, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ не є корозійно тривким. Продукти корозії, що утворюються на його поверхні, не мають захисних властивостей. Зразки сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ у корозійних випробуваннях поведуть себе інертно.

Треба відмітити, що досліджені високоентропійні сплави на основі Fe у порівнянні із традиційними ВЕС характеризуються відносно низьким вмістом Co і Cr. Ці елементи сприяють покращенню експлуатаційних характеристик ВЕС, але при цьому значно підвищують їх вартість. Таким чином, приймаючи до уваги корозійну стійкість сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та його прогнозовані високі фізико-механічні характеристики, притаманні ВЕС, практичне застосування цього сплаву має бути економічно вигідним.

Bibliography

- [1] High-entropy alloys. 2nd edition / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – Elsevier Science Publishing Co Inc, 2019. – 363 p.
- [2] High-entropy alloys. Fundamentals and Applications/ ed. M. C. Gao, ed. J.-W. Yeh, ed. P. K. Liaw, ed. Y. Zhang. – Springer International Publishing, 2016. – 516 p.
- [3] Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts/ D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
- [4] Sang L. Amorphous behavior of $\text{Zr}_x\text{FeNiSi}_{0.4\text{B}0.6}$ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying / L. Sang, Y. Xu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. –Vol. 530. –P. 119854.
- [5] Li Z. Strong and ductile non-equiatom high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties / Z. Li, D. Raabe // JOM. – 2017. –Vol. 69, No. 11. –P. 2099–2106.
- [6] From high-entropy alloys to high-entropy steels / D. Raabe, C. C. Tasan, H. Springer, M. Bausch // Steel Research International. –2015. –Vol. 86, No. 10. – P. 1127–1138.
- [7] Secondary ferroic properties of partial mixed ferroelectric ferroelastics / S. V. Akimov, V. M. Duda, E. F. Dudnik [et al.] // Physics of the Solid State. – 2006. – Vol. 48, No. 6. – P. 1073–1076.
- [8] Dudnik E. F. Second-order ferroic properties of a $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ uniaxial ferroelectric / E. F. Dudnik, V. M. Duda, A. I. Kushnerov // Physics of the Solid State. – 2001. – Vol. 43, No. 12. – P. 2280–2283.
- [9] Design of single-phase high-entropy alloys composed of low thermal neutron absorption cross-section elements for nuclear power plant application / C.-Xiang, E.-H. Han, Z. M. Zhang [et al.] // Intermetallics. – 2019. –Vol. 104. – P. 143–153.
- [10] Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy $\text{V}_2.5\text{Cr}_{1.2}\text{W}_{0.4}\text{Co}_{0.04}$ / D. Patel, M. D. Richardson, B. Jim [et al.] // Journal of Nuclear Materials. –2020. –Vol. 531. –P. 152005.
- [11] On the bio-corrosion and biocompatibility of TiTaNb medium entropy alloy films / Y. H. Chen, W. S. Chuang, J. C. Huang [et al.] // Applied Surface Science. –2020. – Vol. 508. –P. 145307.
- [12] Enhanced biocorrosion resistance and cellular response of a dual-phase high entropy alloy through reduced elemental heterogeneity / G. Perumal, H. S. Grewal, M. Pole [et al.] // ACS Applied Bio Materials. – 2020. – Vol. 3, No. 2. – P. 1233–1244.
- [13] High entropy shape memory alloys / G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Y. N. Koval, V. V. Odnosum // Materials Today: Proceedings. –2015. –Vol. 2. –P. S499–S503.
- [14] New FeNiCrMo(P, C, B) high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance / Y. Li, S. Wang, X. Wang [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Vol. 43. – P. 32–39.
- [15] Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang [et al.] // Corrosion Science. –2020. –Vol. 166, No. September. –P. 108426.
- [16] Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{8}\text{Mo}_{4}\text{Nb}_{4}\text{B}_{16}$ alloy / D.D. Coimbra, G. Zepon, G. Y. Koga [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 826. – P. 154123.
- [17] Bashev V. F. Structure and properties of high entropy CoCrCuFeNiSnx alloys / V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – V. 115, No. 7, – P. 692–696.
- [18] Bashev V. F. Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al-Cu-Fe-Ni-Si alloys /

- V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2017. – Vol. 118, No. 1. – P. 39–47.
- [19] Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis / A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci [et al.] // *Powder Diffraction*. – 2017. – Vol. 32, No. S1. – P. S129–S134.
- [20] Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C.T. Liu // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V. 21, Iss. 6, –P. 433–446.
- [21] Wang Z. Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium / Z. Wang, S. Guo, C. T. Liu // *JOM*. – 2014. – Vol. 66, No. 10. – P. 1966–1972.
- [22] Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 109, Iss. 10, –P. 103505-1–103505-5.
- [23] Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCu_x system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0) / N. A. Krapivka, S. A. Firstov, M. V. Karpets [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, No. 5. – P. 467–474.
- [24] Takeuchi A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46 – P. 2817–2829.
- [25] Li W.K. *Advanced Structural Inorganic Chemistry* / W.K. Li, G.D. Zhou, T.C.W. Mak. – New York: Oxford University Press, 2008. – 842 p.
- [26] Sukhova O. V. Corrosion Resistance of Alloys of the Al–Cu–Fe–(Si, B) System in Mineralized Saline and Acid Solutions / O. V. Sukhova, V. A. Polons'kyi, K. V. Ustinova // *Materials Science*. – 2019. – Vol. 55, No. 2. – P. 1–9.
- [27] Ryabtsev S. I. Effect of Scandium on the Structure and Corrosion Properties of Vapor-Deposited Nanostructured Quasicrystalline Al–Cu–Fe Films / S.I. Ryabtsev, V. A. Polonsky, O. V. Sukhova // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2020. – Vol. 58, No. 9. – P. 567–575.
- Research International, 86(10), 1127–1138. <https://doi.org/10.1002/srin.201500133>.
- [7] Akimov, S. V., Duda, V. M., Dudnik, E. F., Kushnerev, A. I., Tomchakov, A. N. (2006). Secondary ferroic properties of partial mixed ferroelectric ferroelastics. *Physics of the Solid State*, 48(6), 1073–1076. <https://doi.org/10.1134/S1063783406060175>.
- [8] Dudnik, E. F., Duda, V. M., Kushnerov, A. I. (2001). Second-order ferroic properties of a Pb₅Ge₃O₁₁ uniaxial ferroelectric. *Physics of the Solid State*, 43(12), 2280–2283. <https://doi.org/10.1134/1.1427957>.
- [9] Xiang, C., Han, E. H., Zhang, Z. M., Fu, H. M., Wang, J. Q., Zhang, H. F., Hu, G. D. (2019). Design of single-phase high-entropy alloys composed of low thermal neutron absorption cross-section elements for nuclear power plant application. *Intermetallics*, 104, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.001>
- [10] Patel, D., Richardson, M. D., Jim, B., Akhmaliev, S., Goodall, R., Gandy, A. S. (2020). Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy V_{2.5}Cr_{1.2}W_{Mo}Co_{0.04}. *Journal of Nuclear Materials*, 531, 152005. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152005>.
- [11] Chen, Y. H., Chuang, W. S., Huang, J. C., Wang, X., Chou, H. S., Lai, Y. J., Lin, P. H. (2020). On the bio-corrosion and biocompatibility of TiTaNb medium entropy alloy films. *Applied Surface Science*, 508, 145307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145307>.
- [12] Perumal, G., Grewal, H. S., Pole, M., Reddy, L. V. K., Mukherjee, S., Singh, H., Manivasagam, G., Arora, H. S. (2020). Enhanced Biocorrosion Resistance and Cellular Response of a Dual-Phase High Entropy Alloy through Reduced Elemental Heterogeneity. *ACS Applied Bio Materials*, 3(2), 1233–1244. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b01127>.
- [13] Firstov, G. S., Kosorukova, T. A., Koval, Y. N., Odnosum, V. V. (2015). High Entropy Shape Memory Alloys. *Materials Today: Proceedings*, 2, S499–S503. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>.
- [14] Li, Y., Wang, S., Wang, X., Yin, M., Zhang, W. (2020). New FeNiCrMo(P, C, B) high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance. *Journal of Materials Science & Technology*, 43, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.020>.
- [15] Lu, J., Chen, Y., Zhang, H., Ni, N., Li, L., He, L., Mu, R., Zhao, X., Guo, F. (2020). Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance. *Corrosion Science*, 166, 108426. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108426>
- [16] Coimbrão, D. D., Zepon, G., Koga, G. Y., Godoy Pérez, D.A., Paes de Almeida, F. H., Roche, V., Lepretre, J.-C., Jorge, A.M., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Inoue, A., Botta, W. J. (2020). Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154123>.
- [17] Bashev, V. F., Kushnerov, O. I. (2014). Structure and properties of high-entropy CoCrCuFeNiSn_x alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 115(7), 692–696. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14040024>.
- [18] Bashev, V. F., Kushnerov, O. I. (2017). Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al–Cu–Fe–Ni–Si alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 118(1), 39–47. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16100033>
- [19] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. (2017). Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis.

References

- [1] Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., Bhattacharjee, P.P. (2019). *High-Entropy Alloys. 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Co Inc. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>.
- [2] Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., Zhang, Y. (Eds.). (2016). *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
- [3] Miracle, D. B., Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [4] Sang, L., Xu, Y. (2020). Amorphous behavior of Zr_xFeNiSi_{0.4}B_{0.6} high entropy alloys synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 530, 119854. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119854>.
- [5] Li, Z., Raabe, D. (2017). Strong and Ductile Non-equiatom High-Entropy Alloys: Design, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties. *JOM*, 69(11), 2099–2106. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2540-2>.
- [6] Raabe, D., Tasan, C. C., Springer, H., Bausch, M. (2015). From High-Entropy Alloys to High-Entropy Steels. *Steel*

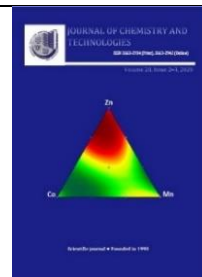
- Powder Diffraction*, 32(S1), S129–S134. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000240>.
- [20] Guo, S., Liu, C. T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6), 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [21] Wang, Z., Guo, S., Liu, C. T. (2014). Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium. *JOM*, 66(10), 1966–1972. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0953-8>.
- [22] Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [23] Krapivka, N. A., Firstov, S. A., Karpets, M. V., Myslivchenko, A. N., Gorban', V. F. (2015). Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCux system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0). *The Physics of Metals and Metallography*, 116(5), 467–474. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030084>.
- [24] Takeuchi, A., Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 46, 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
- [25] Li, W.-K., Zhou, G., Mak, T.C.W. (2008). *Advanced structural inorganic chemistry*. New York: Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199216949.001.0001>.
- [26] Sukhova, O. V., Polons'kyi V. A., Ustinova K. V. (2019). Corrosion Resistance of Alloys of the Al–Cu–Fe–(Si, B) System in Mineralized Saline and Acid Solutions. *Materials Science*, 55(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00302-2>.
- [27] Ryabtsev, S. I., Polonsky, V. A., Sukhova, O. V. (2020). Effect of Scandium on the Structure and Corrosion Properties of Vapor-Deposited Nanostructured Quasicrystalline Al–Cu–Fe Films. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 58(9), 567–575. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00111-2>.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 662.3+662.613+629.764

THE ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT OF EMISSION FROM SPACE LAUNCHES: THE PROMISING PROPELLANTS COMPONENTS SELECTION

Olena S. Kositsyna, Mykola M. Dron', Vitaly V. Yemets

Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue 72, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 12 July 2020; accepted 10 September 2020; available online 4 November 2020

Abstract

With the increasing accessibility of commercial space flight, the environmental impacts of space launches will become increasingly significant in the coming years. An increasing of space launches has brought the issue of pollution by chlorine-containing combustion products of modern ammonium-perchlorate-based propellants into focus. Here, a review is presented of the environmental impact assessment of solid rocket motor exhaust obtained due to main composite propellants components combustion.

This review highlights the need for further study of the cumulative impacts that frequent space launches have on all areas of the environment, including global climate, ecosystem toxicity, and human toxicity, and with consideration given to all commonly used propellants, to ensure that the impacts are well characterized and well understood before the number of launches greatly increases.

Research and development efforts made in the direction of high energy material technology have brought an array of new materials into prominence.

The new materials, having minimum emissions and significant improvements of the impulse, are under investigation for their use in propellants formulations.

The paper is addressed to the discussion of the technical, process and safety concerns arisen from the use of new ingredients for solid propellant.

Keywords: environmental impact; space launch; ammonium-perchlorate-based propellants; propellants combustion emission; energetic materials

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ЕКОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ НА ЕТАПІ ВИБОРУ ПЕРСПЕКТИВНИХ КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА

Олена С. Косіцина, Микола М. Дронь, Віталій В. Ємець

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Зі збільшенням доступності комерційних космічних польотів вплив космічних запусків на оточуюче середовище ставатиме все більш значним у найближчі роки. Зростання кількості космічних запусків привернуло увагу до проблеми забруднення хлоровмісними продуктами згоряння сучасних твердих ракетних палив на основі амоній перхлорату. У даній статті представлений огляд дії продуктів згоряння основних компонентів твердого ракетного палива на оточуюче середовище. У огляді підкреслюється необхідність подальшого дослідження кумулятивного впливу, який часті космічні пуски справляють на всі ділянки оточуючого середовища, включаючи глобальний клімат, токсичність для екосистем і токсичність для людини для більш детального вивчення цього питання, перш ніж значно зросте кількість космічних запусків. Науково-дослідні та конструкторські роботи в галузі технологій високоенергетичних матеріалів дозволили привернути увагу до нових матеріалів. Нові матеріали, що мають мінімальні викиди та покращені значення питомого імпульсу тяги, знаходяться на стадії дослідження на предмет їх використання у складі ракетних палив. Данна стаття призначена для обговорення технічних, технологічних проблем і проблем безпеки, що виникають при використанні нових компонентів твердого палива.

Ключові слова: вплив на оточуюче середовище; космічні запуски; паливо на основі амоній перхлорату; продукти згоряння ракетного палива; енергонасичені сполуки

*Corresponding author: e-mail: ekositsina84@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082020

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ЭТАПЕ ВЫБОРА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Елена С. Косицина, Николай М. Дронь, Виталий В. Емец

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

С увеличением доступности коммерческих космических полетов воздействие космических запусков на окружающую среду будет становиться все более значительным в ближайшие годы. Увеличение числа космических запусков привлекло внимание к проблеме загрязнения хлорсодержащими продуктами сгорания современных твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония. В данной статье представлен обзор воздействия продуктов сгорания основных компонентов твердого ракетного топлива на окружающую среду. В обзоре подчеркивается необходимость дальнейшего изучения кумулятивного воздействия, которое частые космические запуски оказывают на все составляющие окружающей среды, включая глобальный климат, токсичность для экосистем и токсичность для человека для более детального изучения данного вопроса, прежде чем количество пусков значительно увеличится. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, предпринятые в области технологий высокоэнергетических материалов, позволили привлечь внимание к новым материалам. Новые материалы, имеющие минимальные выбросы и улучшенные значения удельного импульса тяги, находятся на стадии изучения на предмет их использования в составах ракетных топлив. Данная статья предназначена для обсуждения технических, технологических проблем и проблем безопасности, возникающих при использовании новых компонентов твердого топлива.

Ключевые слова: влияние на окружающую среду; космические запуски; топливо на основе перхлората аммония; продукты горения ракетного топлива; энергонасыщенные соединения.

Введение

Проблема экологической безопасности с каждым годом становится все более актуальной. Последние десятилетия усиливается негативное воздействие человеческой деятельности на окружающую среду [1]. Наблюдается тенденция к увеличению частоты запуска ракет в связи с развитием космических технологий, коммерческим освоением космоса, проведением космических исследований в условиях невесомости на Международной космической станции (МКС) с необходимостью вывода средств ухода космических объектов с низких околоземных орбит для решения актуальной проблемы борьбы с антропогенным загрязнением космического пространства [2–6].

Применение ракетных технологий оказывает влияние на всю биосферу планеты – почву, воздух, воду. Анализ воздействия ракетных технологий на окружающую среду показывает, что такое воздействие происходит на всех этапах: разработке, производстве, эксплуатации и утилизации [1].

Основным источником загрязнения окружающей среды является ракетное топливо. Ракетные твердотопливные двигатели широко используются в качестве маршевых, а также в качестве двигателей вспомогательного назначения в системах разделения ступеней, запуска жидкостных

двигателей, в качестве пороховых аккумуляторов давления в системах минометного старта и т. д. [2; 7; 8].

Твердые ракетные топлива (ТРТ), в зависимости от их химического состава и физической структуры, обычно классифицируются на гомогенные и гетерогенные. Первые содержат топливо и окислители, химически связанные на молекулярном уровне. Компоненты гомогенных ТРТ в основном относятся к одной из четырех категорий: нитраминами (гексоген, октоген, нитроформат гидразина, гексанитрогексаазоизовюрцитан), азиды (глицидилазидполимер, полидиазидометиллоксетан, азидометилметиллоксетан), сложные нитроэфиры (нитроглицерин, нитроцеллюлоза, 1,2,4-бутантриолтринитрат, триметиллоэтантринитрат, диэтиленгликольдинитрат) или нитраты (динитрамид аммония, нитрат аммония). К гетерогенным относят топлива, главные компоненты которых – окислитель и связующее – смешаны физически [8–12].

Важным классом гетерогенных ТРТ являются смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) на основе перхлората аммония (ПХА). Типичные композиции представляют собой смеси окислителя (в основном ПХА, 60–80 %), диспергированного в полимерном связующем (например, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами НТРВ,

10–15 %), к которому может быть добавлено металлическое горючее (например, алюминий, 15–20 %) [12].

В аэрокосмической области необходимы современные ТРТ, сочетающие безопасность в эксплуатации и безопасность по отношению к окружающей среде. Для оценки безопасности ТРТ прежде всего рассматривают токсичность компонентов топлива и продуктов их термического разложения.

Горение ТРТ включает в себя комплекс сложных физико-химических процессов, зависящих от его состава. Таким образом, важно изучить и охарактеризовать свойства и горение основных компонентов, которые используются в ТРТ [10;13;14].

Основные компоненты традиционных ТРТ и продукты их горения

Окислитель. В качестве окислителя ТРТ используют кристаллические материалы, которые при термическом воздействии распадаются с образованием газообразных фрагментов окислителя. Окислитель является основным компонентом, который производит высокую энергию при сгорании. Одним из наиболее часто используемых окислителей является ПХА. Основными причинами частого использования ПХА являются: а) высокая и регулируемая скорость горения, б) не гигроскопичность, в) отсутствие атомов металла и низкая молекулярная масса продуктов сгорания, г) высокая совместимость с различными связующими, д) высокая производительность, е) доступность [2;10;14]. Аналогов с подобным сочетанием характеристик на данный момент не существует.

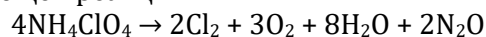
Перхлорат аммония является окислителем с многолетней историей использования в запусках твердотопливных ракет (в том числе в составе твердотопливного ракетного ускорителя Space Shuttle), в боеприпасах, в пиротехнических составах. Он представляет собой неорганическое соединение с химической формулой NH_4ClO_4 , и также известен как соль хлорной кислоты и аммиака.

Оценка токсичности ПХА основывается главным образом на результатах экспериментов на обычных лабораторных животных (мыши, крысы и кролики). Токсикологические исследования показали, что воздействие ПХА приводит к изменению уровней гормонов щитовидной железы и блокированию поглощения йода. Однако

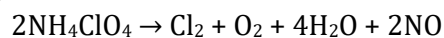
длительное влияние ПХА на деятельность всего организма изучено недостаточно. Основным путем проникновения перхлоратов в окружающую среду является производство боеприпасов и твердотопливных ракетных двигателей. Эти действия привели к загрязнению перхлоратом подземных вод на многих военных объектах и объектах ракетостроения. Другими антропогенными источниками перхлората являются фейерверки, взрывные устройства, взрывчатые вещества, электрохимически синтезированные хлорные продукты [15].

Горение ПХА. Горение ПХА довольно сложное и широко изучено [10;14;16–18]. При температуре 513 К кристаллическая структура ПХА изменяется от орторомбической к кубической. При низких давлениях в диапазоне температур от 670 до 710 К происходит быстрая сублимация ПХА.

При медленном нагревании при температуре 470 К ПХА разлагается по следующей реакции:

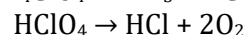
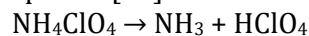


При температуре около 620 К ПХА разлагается в соответствии со следующей реакцией:



При дальнейшем повышении температуры кристаллическая решетка становится нестабильной и плавится при 830 К. При этой температуре происходит сублимация и разложение ПХА с образованием газообразного аммиака и хлорной кислоты, которые впоследствии подвергаются последовательным цепным реакциям с образованием таких конечных продуктов как HCl , Cl_2 , ClO_2 , O_2 , N_2 , NO и N_2O , большая часть которых действуют в качестве основных окислителей в газофазных реакциях. Моделирование структуры конденсированной и газовой фаз ПХА предполагает протекание 107 реакций и наличие 32 газообразных продуктов [10; 14; 16; 17].

При высокой скорости нагревания весь процесс разложения можно описать следующим образом [14]:



Образование токсичного газообразного хлористого водорода и окислов хлора является главным недостатком топлив на основе ПХА. Например, твердотопливные ускорители европейской ракеты-носителя Ariane-5 содержат 476 тонн СТРТ на основе ПХА, который при сжигании превращается в

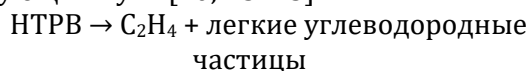
270 тонн концентрированной HCl. Известно [2;8], что во время запуска Space Shuttle выделялось 580 тонн HCl. Газообразный хлористый водород способствует истощению озонового слоя, а при поглощении атмосферной влаги наблюдается выпадение кислотных дождей [8]. Таким образом, продукты сгорания ПХА бесспорно вредны для окружающей среды, в том числе для флоры и фауны [12; 16; 19].

Горюче-связующее. В качестве горюче-связующего используют полимерные материалы, которые условно делят на два типа: инертные и активные. Полимеры связывают твердые компоненты в одну матрицу, обеспечивая необходимые механические свойства, и при термическом разложении генерируют высокие концентрации газообразных фрагментов горючего. В качестве горюче-связующего в последние годы широко используется полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), так как он позволяет применять более высокое количество твердых компонентов (суммарное содержание ПХА и Al повышается до 88–90 %) с сохранением высоких физико-механических и реологических свойств [10;14;19].

Термическое разложение НТРВ. Авторами [10;20–25] сообщается, что разложение (пиролиз) НТРВ сильно зависит от скорости нагрева. При низких скоростях нагрева (менее 100 К/мин) пиролиз реализуется в две стадии. Первая стадия включает эндотермическую деполимеризацию с образованием мономера бутадиена, цикlopентена, 1,3-циклогексадиена и 4-винилциклогексена в качестве основных газообразных продуктов. Результаты термогравиметрического анализа (TGA) показывают потерю веса на 10–15 % на этой стадии. На второй стадии оставшийся остаток циклизуется, сшивается и подвергается дальнейшей дегградации. При скоростях нагрева выше 100 К/мин преобладает первая стадия с деполимеризацией в качестве основного процесса разложения [21;22].

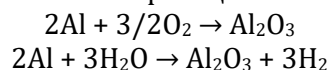
В камере сгорания ракетного двигателя НТРВ подвергается воздействию экстремальных температур (выше 2000 К), давлений (20–100 атм) и скоростей нагрева (до 106 К/с), поэтому для экзотермического сшивания и циклизации остается очень мало времени. Следовательно, деполимеризация становится доминирующим процессом. Авторы [25] определили конечные продукты

разложения, используя метод газовой хроматографии (ГХ). При температуре ниже 770 К основным газообразным продуктом является бутадиен, тогда как при повышении температуры возникает целый ряд продуктов. При 1170 К основным продуктом является этилен, а содержание бутадиена составляет всего 1–2 %. В свете вышеизложенного предполагается, что термическое разложение НТРВ в ракетном двигателе проходит следующий путь [10; 23–25]:



Металлическое горючее. Металлы часто используют в качестве энергетических компонентов ТРТ. Большинство частиц металлов (Li, Mg, Al) смешивается с компонентами окислителя и генерирует при окислении большое количество тепла. Добавление металлического горючего повышает теплоту и температуру сгорания, плотность топлива, и, следовательно, удельный импульс [10;14]. Наиболее распространенным металлом в составе ТРТ является алюминий.

Процессы окисления и горения частиц алюминия. При окислении газообразным окислителем частицы алюминия покрываются слоем твердой окиси алюминия Al_2O_3 , в соответствии с реакцией:



Так как этот окисный слой покрывает всю поверхность частицы, то молекулы окислителя не подаются к лежащей под слоем окисла поверхности непрореагировавшего алюминия. Никаких последовательных реакций окисления и горения не может происходить и, следовательно, имеет место неполное сгорание частиц алюминия. Однако, если непрореагировавший алюминий под слоем Al_2O_3 расплавляется и испаряется за счет тепла, подаваемого через слой Al_2O_3 , то слой окиси алюминия разрушается из-за давления пара расплавленного алюминия. Расплавленный и/или парообразный алюминий затем проталкивается через разрушенный слой окиси алюминия. После такого выгорания частиц алюминия остается много пустых оболочек Al_2O_3 [10;14].

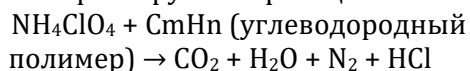
Большое число частиц алюминия агломерирует, образуя крупные частицы окиси алюминия с диаметром порядка от 0.1 до 1 мм. Когда эти частицы рассеиваются из сопел в атмосферу, образуется плотный белый дым по следу полета ракеты [14].

Оксид алюминия встречается в природе в виде различных минералов, таких как боксит, корунд и т.д. Он используется в качестве адсорбента, осушителя и катализатора, а также в производстве зубных цемента и огнеупорных материалов. Согласно стандарту NFPA704, который используется для быстрого определения рисков, связанных с рядом опасных материалов, оксид алюминия может вызвать раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, рта и глаз с минимальными остаточными повреждениями [26].

Горение СТРТ на основе ПХА и НТРВ. Поскольку СТРТ на основе ПХА являются высокогетерогенными по своей физической структуре, то структура волны горения также гетерогенная (неоднородная), что обусловлено диффузионным процессом между газообразным окислителем, образовавшимся за счет частиц ПХА, и горючими газами, образовавшимися за счет связующего над поверхностью горения [14].

Сжигание СТРТ на основе ПХА и НТРВ включает в себя множество сложных физико-химических процессов, включая следующие: 1) предварительный нагрев, разложение и фазовый переход в конденсированную фазу; 2) многостадийные реакции в газовой фазе [10].

Механизм горения СТРТ на основе ПХА и НТРВ контролируется диффузией газообразных продуктов разложения частиц ПХА, окруженных НТРВ на поверхности горения. Частицы ПХА разлагаются с образованием хлорной кислоты HClO_4 , а горючее связующее разлагается с образованием углеводородных фрагментов и водорода [14]. Эти газообразные продукты разложения реагируют по реакции:



В результате этой реакции выделяется значительное количество тепла (на поверхности горения и над ней) и газообразных молекул, которые обеспечивают высокий единичный импульс I_{sp} . Если в СТРТ присутствуют частицы алюминия, они отрываются от поверхности и продолжают реагировать в газовом потоке [10;14].

Авторами [27] было исследовано термическое разложение смеси ПХА/НТРВ методами термогравиметрии TG-FTIR и спектроскопии комбинационного рассеяния. Проведенное исследование показало, что термическое разложение можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит

медленное низкотемпературное разложение ПХА и НТРВ. Как только заканчивается низкотемпературное разложение, начинается высокотемпературное разложение. Вторая стадия отличается более высокой скоростью разложения компонентов. При этом выделяется большое количество тепла и образуются окисляющие газы (O_2 , HClO_4 , HClO_3 и т.д.). Окисляющие газы могут реагировать с НТРВ и дополнительно выделять тепло, что может еще больше ускорить процесс термического разложения ПХА и НТРВ. Потери массы при этом могут составлять 90 %.

FTIR-кривая газовых продуктов в процессе термического разложения НТРВ/ПХА показывает, что основными продуктами термического разложения являются CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_4H_6 , NH_3 , HCN , HCON , H_2O и HCl . Кроме того, в газовых продуктах могут присутствовать такие инфракрасные неактивные газы, как N_2 , H_2 и O_2 . Состав газовых продуктов позволил авторам [27] предположить, что НТРВ также участвует в реакции термического разложения. С одной стороны, большие углеводородные молекулы разлагаются на маленькие углеводородные молекулы (например, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_4H_6), которые могут реагировать с продуктами разложения ПХА с образованием CO , CO_2 , HCN , HCON и H_2O . Продукты термического разложения НТРВ/ПХА также содержат некоторое количество углерода.

Таким образом, можно утверждать, что продукты разложения смесевых ТРТ в основном небезопасны для окружающей среды. Сохраняется актуальность поиска новых материалов и ракетных технологий.

Нами ранее [28–31] в качестве новой перспективной технологии была рассмотрена идея автофажных ракет-носителей. Принцип автофажных РН состоит в том, что они не имеют баков как отдельных конструктивных элементов и могут быть реализованы при использовании углеводородного топлива. В качестве перспективного топлива был предложен сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности [32].

Авторами [33] было теоретически и экспериментально изучено термическое разложение полиэтилена высокой плотности. Расчеты позволили предположить, что конечными продуктами должны быть метан, водород, этилен и ацетилен. Однако экспериментальные данные показали, что основным продуктом разложения является этилен (C_2H_4). Доля этилена увеличивается с

45 % до 70 % при повышении температуры от 1250 К до 2000 К. Доля метана при этом уменьшается. Таким образом, полиэтилен высокой плотности и НТРВ имеют подобные продукты разложения, а именно, этилен в качестве основного продукта:

Полиэтилен $\rightarrow$ C_2H_4 + легкие углеводородные частицы

Можно предположить, что автофажные ракеты могут быть более экологически безопасными, чем традиционные ТРТ, однако для этого необходимо использование не содержащих хлор окислителей, таких как динитрамид аммония (АДНА), нитроформат гидразина (HNF), гексанитрогексаазоизовюрцитан (CL-20), октанитрокубан (ONC), диаминоазодитетразин (ДААТ) [8–11] которые в сочетании с подходящими горючими могут давать высокоэффективные ТРТ.

Выводы

Выбор компонентов топлива на ранних этапах проектирования твердотопливных ракетных двигателей необходимо осуществлять с учетом энергетических свойств для обеспечения максимально высокого удельного импульса тяги, эксплуатационных свойств в сочетании с характеристиками, обеспечивающими безопасность на всех этапах: разработки, эксплуатации и утилизации.

Показано, что для окружающей среды небезопасными являются продукты разложения смесевых твердых ракетных топлив, в связи с чем целесообразно исследование перспективных ракетных топлив на основе полиолефинов и окислителей, не содержащих хлор.

Bibliography

- [1] Матвеев Ю. А. Прогнозирование и управление экологической безопасностью при реализации сложных технических проектов / Ю. А. Матвеев, А. А. Позин, А. И. Юнак. – Москва: Издательство МАИ, 2005. – 368 с.
- [2] Kumar P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion of AND and AND based solid propellants // Defence Technology. – 2018. – Vol. 14, No. 6. – P. 661–673.
- [3] Dron' M. Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the nearearth orbits / M. Dron', O. Golubek, L. Dubovik, A. Dreus, K. Heti // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 2, No. 5 (98). – P. 49–54.
- [4] Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles / M. Dron', P. Khorolskiy, L. Dubovik [et al.] // Program of 63-th International Astronautical Congress, 1 – 5 October, 2012, Naples, Italy. – Naples, 2012. – P. 2694–2698.
- [5] Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere / M. Dron, A. Dreus, A. Golubek, Y. Abramovsky // 69th International Astronautical Congress, 1-5 October 2018, Bremen, Germany. – Bremen, 2018. – IAC-18-A.61.5. – Paper-Nr. IAC-18.A6.IP.39. – P. 3923-3929.
- [6] Дронь Н. М. Пути уменьшения техногенного засорения околоземного космического пространства / Н. М. Дронь, П. Г. Хорольский, Л. Г. Дубовик // Науковий Вісник Національного гірничого університету. – 2014. – № 3 (141). – С. 125–130.
- [7] Проектування і конструкція ракет-носіїв: Підручник / В. В. Близниченко, Є.О. Джур, Р.Д. Краснікова, Л.Д. Кучма, А.К. Линник та ін.; за ред. Акад. С.М. Конюхова. – Д.: Вид-во ДНУ, 2007. – 504 с.
- [8] Trache D. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion / D. Trache, T. M. Klapötke, L. Maiz, M. Abd-Elghany, L. T. DeLuca // Green. Chem. – 2017. – Vol. 19. – P. 4711–4736.
- [9] Qi-Long Yan. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions / Qi-Long Yan, Feng-Qi Zhao, Kenneth K. Kuo, Xiao-Hong Zhang, Svatopluk Zeman, Luigi T. DeLuca // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. – Vol. 57. – P. 75–136.
- [10] Shalini Chaturvedi. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants / Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, No. 8. – P. 2061–2068.
- [11] Hwang K. Nitramine-Group-Containing Energetic Prepolymer: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant / K. Hwang, H. Mun, J. Jung, H. Cho, S. Kim, B. Min, H. Jeon, W. Kim // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – 1966.
- [12] Frem D. A Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants // J. Aerosp. Technol. Manag. – 2018. – Vol. 10. – e3318.
- [13] Kumar P. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes / P. Kumar, M. Varshney, A. Manash // Propulsion and Power Research. – 2019. – Vol. 8, No. 4. – P. 329–338.
- [14] Kubota N. (2015). Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. 3rd ed. Weinheim. WILEY-VCH. <https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527331789>
- [15] USACHPPM. 2007. Wildlife Toxicity Assessment for Perchlorate. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM) Project Number 87-MA02T6-05D, Aberdeen Proving Ground, Maryland. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/Perchlorate-wildlife-toxicity.pdf>
- [16] Jacobs P.W.M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate / P.W.M. Jacobs, H.M. Whitehead // Chem. Rev. – 1969. – Vol. 69, No. 4. – P. 551–590.
- [17] Tanaka M. A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate / M. Tanaka, M. W. Beckstead // 32nd AIAA Joint Propulsion Conference. - Reston, VA, 1996. - AIAA 96-2888.

- [18] Vara J. A.. Nanomaterials as modifier for composite solid propellants / J. A. Vara, P. N. Dave, V. R. Ram // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2019. – Vol. 20. – 100372.
- [19] Mohamed Abd-Elghany, Thomas M. Klapötke, Ahmed Elbeih. Environmentally safe (chlorine-free): new green propellant formulation based on 2,2,2-trinitroethyl-formate and HTPB // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – 11771.
- [20] Boldyrev V.V. Thermal decomposition of Ammonium Perchlorate // Thermochim. Acta. – 2006. – Vol. 443, No. 1. – P. 1-36.
- [21] Beck W.H. Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: a review // Combust. Flame. – 1987. – Vol. 70, No. 2. – P. 171-190.
- [22] Chen J.K. Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions / J. K. Chen, T. B. Brill // Combust. Flame. – 1991. – Vol. 87. – P. 217-232.
- [23] Guanyu Xu. Flame Dynamics of AP/HTPB Composite Propellant in Unsteady Rocket Motor Based on Multilayer Sandwich Model / Guanyu Xu, Wen Ao, Bingning Jin, Ph. D., Peijin Liu // J. Aerosp. Eng. – 2019. – Vol. 32, No. 5. – 05019001.
- [24] Dennis C. On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review / C. Dennis, B. Bojko // Fuel. – 2019. – Vol. 254. – 115646.
- [25] Radhakrishnan T.S. Thermal decomposition of polybutadienes by pyrolysis gas chromatography / T.S. Radhakrishnan, M. Rama Rao // J. Polymer Sci. – 1981. – Vol. 19, No. 12. – P. 3197-3208.
- [26] ГОСТ 8136-85. Межгосударственный стандарт. Оксид алюминия активный. Технические условия. – На смену ГОСТ 8136-76; введ. 01.07.86. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1986. – 10 с. <https://internet-law.ru/gosts/gost/20355/>
- [27] Wang Y. Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer / Y. Wang, L. Liu, L. Xiao, Z. Wang // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – Vol. 119, No. 3. – P. 1673-1678.
- [28] Autophase Engines: Toward a Throttleable Solid Motor / V. Yemets, P. Harkness, M. Dron' [et al.] // J. Spacecr. Rockets. – 2018. – Vol. 55, No. 4. – P. 984-992.
- [29] The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization / V. Yemets, M. Dron', T. Yemets, O. Kostitsyn // 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12-16 October 2015. – Jerusalem, 2015. – IAC-15, D2,7,7,×28649. – 7 p. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [30] Caseless throttleable solid motor for small spacecraft / M. Yemets, V. Yemets, M. Dron, P. Harkness [et al.] // 69-th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018. – Bremen, 2018. – IAC-18, C4,8-B4.5A,13, ×48017. – 10 p. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary/>
- [31] Yemets V. Autophase Engines: Method to Present Gravity Load of Solid Rockets / V. Yemets, M. Dron', A. Pashkov // Journal of Spacecraft and Rockets. – 2020. – Vol. 57, No. 2. – P. 309-318. <https://doi.org/10.2514/1.A34597>
- [32] Ємець В.В. Оцінка можливостей застосування твердих вуглеводів в автофазних двигунах ракет-носіїв легкого класу / В.В. Ємець, М. М. Дронь, О.С. Косіцина // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27, No. 1. – P. 58-64. doi: 10.15421/081906
- [33] Gascoin N. Detailed kinetic computations and experiments for the choice of a fuel-oxidizer couple for hybrid propulsion / N. Gascoin, P. Gillard, A. Mangeot, A. Navarro-Rodriguez // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. 10.1016/j.jaap.2011.12.002. hal-00649386f <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00649386/document>

References

- [1] Matveev, Yu. A., Pozin, A. A., Yunak, A. I. (2005). *[Prediction and management of environmental safety in the implementation of complex technical projects]* Moscow, Russian Federation: MAI (in Russian).
- [2] Kumar, P. (2018). An overview on properties, thermal decomposition, and combustion of AND and AND based solid propellants. *Def. Technol.*, 14(6), 661-673. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.03.009>
- [3] Dron', M., Golubek, O., Dubovik, L., Dreus, A., Heti, K. (2019). Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the near-earth orbits. *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2 (98). – P. 49-54. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.161778>
- [4] Dron', M., Khorolskiy, P., Dubovik, L., Khitko, A., Velikiy I. (2012). Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles. *Prog. of 63-th International Astronautical Congress*, 1-5 October, 2012, Naples, Italy, 2694-2698. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-12/A6/5/13351/>
- [5] Dron, M., Dreus, A., Golubek, A., Abramovsky, Y. (2018). Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere. 16th IAA Symposium on space debris, Bremen. IAC-18,A6,IP,39,×43826, 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-18/A6/IP/43826/>
- [6] Dron', N. M., Khorolskiy, P. G., Dubovik, L. G. (2014). [Ways to reduce technogenic pollution of near-Earth space]. *Naukovyj Visnyk Nacionaljnogo universytetu*, 3(141), 125-130 (in Russian). http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2014_3_21
- [7] Blyznychenko, V. V., Dzhur, Je. O., Krasnikova, R. D., Kuchma, L.D., Lynnyk, A.K. (2007). *[Design and construction of the boosters]*. In S.M. Konjukhov (Ed.). Dnipropetrovsk, Ukraine: DNU (in Ukrainian).
- [8] Trache, D., Klapötke, T. M., Maiz, L., Abd-Elghany, M., DeLuca, L. T. (2017). Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. *Green Chem.*, 19, 4711-4736. DOI: 10.1039/c7gc01928a
- [9] Yan, Q., Zhao, F., Kuo, K., Zhang, X., Zeman, S., DeLuca, L.T. (2016). Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions. *Prog. in Energy and Combustion Science*, 57, 75-136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.002>
- [10] Chaturvedi, S., Dave, P.D. (2019). Solid propellants: AP/HTPB composite propellants. *Arabian J. Chem.*, 12(8), 2061-2068. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>
- [11] Hwang, K., Mun, H., Jung, J., Cho, H., Kim, S., Min, B., Jeon, H., Kim, W. (2019). Nitramine-Group-Containing Energetic Polypropylene: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant. *Polymers*, 11, 1966. doi:10.3390/polym11121966
- [12] Frem, D. A. (2018). Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 10, e3318. <https://doi.org/10.5028/jatm.v10.945>

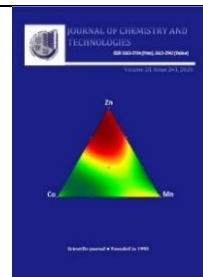
- [13] Kumar, P., Varshney, M., Manash, M. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes. *Propulsion and Power Research*, 8(4), 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.ippr.2019.09.001>
- [14] Kubota, N. (2015). *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. 3rd ed. Weinheim. WILEY-VCH. <https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527331789>
- [15] USACHPPM. (2007). Wildlife Toxicity Assessment for Perchlorate. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM) Project Number 87-MA02T6-05D, Aberdeen Proving Ground, Maryland. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/Percchlorate-wildlife-toxicity.pdf>
- [16] Jacobs, P.W.M., Whitehead, H.M. (1969). Decomposition and combustion of ammonium perchlorate. *Chem. Rev.* 69(4), 551-590. <https://doi.org/10.1021/cr60260a005>
- [17] Tanaka, M., Beckstead, M. W. (1996). A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate. *32nd AIAA Joint Propulsion Conference*, Reston, VA, AIAA 96-2888. <https://doi.org/10.2514/6.1996-2888>
- [18] Vara, J. A., Dave, P. N., Ram, V. R. (2019). Nanomaterials as modifier for composite solid propellants. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 20, 100372. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100372>
- [19] Abd-Elghany, M., Klapötke, T. M., Elbeih, A. (2018). Environmentally safe (chlorine-free): new green propellant formulation based on 2,2,2-trinitroethyl-formate and HTPB. *RSC Adv.*, 8, 11771. DOI: 10.1039/c8ra01515e
- [20] Boldyrev, V.V. (2006). Thermal decomposition of Ammonium Perchlorate. *Thermochim. Acta*, 443(1), 1-36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.038>
- [21] Beck, W. H. (1987). Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: a review. *Combust. Flame*, 70(2), 171-190. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(87\)90077-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(87)90077-0)
- [22] Chen, J. K., Brill, T. B. (1991). Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions. *Combust. Flame*, 87, 217-232. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90109-0)
- [23] Guanyu Xu, Wen Ao, Bingning Jin, Peijin Liu. (2019). Flame Dynamics of AP/HTPB Composite Propellant in Unsteady Rocket Motor Based on Multilayer Sandwich Model. *J. Aerosp. Eng.*, 32(5), 05019001. DOI: [10.1061/\(ASCE\)AS.1943-5525.0001054](https://doi.org/10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0001054)
- [24] Dennis, C., Bojko, B. (2019). On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review. *Fuel*, 254, 115646. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115646>
- [25] Radhakrishnan, T.S., Rao, M. Rama. (1981). Thermal decomposition of polybutadienes by pyrolysis gas chromatography. *J. Polymer Sci.*, 19(12), 3197-3208. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170191214>
- [26] [Active alumina. Specifications]. (GOST 8136-85). Moscow, Russian Federation: Izdatelstvo standartov (in Russian) <https://internet-law.ru/gosts/gost/20355/>
- [27] Wang, Y., Liu, L., Xiao, L., Wang, Z. (2014). Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 119(3), 1673-1678. DOI 10.1007/s10973-014-4324-z
- [28] Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Pashkov, A., Worrall, K., Middleton, M. (2018). Autophage Engines: Toward a Throttleable Solid Motor. *J. Spacecr. Rockets*, 55(4), 984-992. <https://doi.org/10.2514/1.A34153>
- [29] Yemets, V., Dron', M., Yemets, T., Kostitsyn, O. (2015). The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization. 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12 – 16 October 2015. IAC-15, D2,7,7,×28649 – 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [30] Yemets, M., Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Worall, K., Pashkov, A., Kostitsyn, O., Yemets, T. (2018). Caseless throttleable solid motor for small spacecraft. 69th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018, IAC-18-C4.8-B4.5A,13,×48017,10. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary>
- [31] Yemets, V., Dron', M., Pashkov, A. (2020). Autophage Engines: Method to Present Gravity Load of Solid Rockets. *J. Spacecr. Rockets*, 57(2), 309-318. <https://doi.org/10.2514/1.A34597>
- [32] Yemets, V.V., Dron', M. M., Kositsyna, O. S. (2019). Estimation of the possibilities for using the solid hydrocarbon fuels in autophage launch vehicle. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(1), 58-64. doi: [10.15421/081906](https://doi.org/10.15421/081906)
- [33] Gascoin, N., Gillard, P., Mangeot, A., Navarro-Rodriguez, A. (2011). Detailed kinetic computations and experiments for the choice of a fuel-oxidizer couple for hybrid propulsion. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 10.1016/j.jaap.2011.12.002. hal-00649386f <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00649386/document>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 678:543.42+544.183.25

THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN COMPLEX SYSTEMS «POLYAMIDE-SILICA GEL»

Andrey V. Tokar*,¹ Oleh S. Kabat^{1,2}

¹Dnipro State Agrarian and Economic University, S. Yefremova St., 25, Dnipro, 49600, Ukraine

²Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarina Avenue, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Received 11 August 2020; accepted 12 October 2020; available online 4 November 2020

Abstract

The paper presents the results of quantum-chemical studies of polymer composite materials based on aromatic polyamide phenylon C1 filled with silica gel. Structural models of initial compounds with indication of charges on atoms and interatomic distances are offered. The theoretical models of complexes in «polyamide-silica gel» systems have been constructed, which describe the most probable intermolecular interactions of the polymer matrix with the filler. The adequacy of the obtained models was confirmed by the results of IR spectroscopy. It has been found that the chemical interaction of polymer molecules with the filler is carried out mainly due to the formation of strong hydrogen bonds that occur between oxygen atoms of carbonyl groups in polymer molecules and active hydroxyl groups on the surface of silica gel particles. The chemical nature for intermolecular interactions of polymer with filler has also been confirmed with preliminary physico-mechanical and thermophysical studies of polymer composite materials, as a result of which it was found, that the introduction of fine silica gel particles into the structure of phenylon C1 contributes to a significant increase of the level of stress at the yield strength, modulus of elasticity in compression and hardness with a shift of the corresponding values of heat and heat resistance of the obtained polymer composites in the area of higher temperatures.

Keywords: *ab initio* calculations; intermolecular interaction; hydrogen bond; stabilization energy; vibrational spectra.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ У КОМПЛЕКСНИХ СИСТЕМАХ «ПОЛІАМІД-СИЛІКАГЕЛЬ»

Андрій В. Токар*,¹ Олег С. Кабат^{1,2}

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна

²Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

Анотація

У роботі наведено результати квантово-хімічних досліджень полімерних композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду фенілон C1, наповненого силікагелем. Запропоновано структурні моделі вихідних сполук із зазначенням зарядів на атомах та міжатомних відстаней. Побудовано теоретичні моделі комплексів у системі «поліамід-силікагель», що описують найбільш імовірні міжмолекулярні взаємодії полімерної матриці з наповнювачем. Адекватність отриманих моделей підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що хімічна взаємодія молекул полімеру із наповнювачем здійснюється переважно за рахунок утворення міцних водневих зв'язків, які виникають між атомами Оксигену карбонільних груп у молекулах полімеру та активними гідроксильними групами на поверхні часток силікагелю. Хімічна природа міжмолекулярних взаємодій полімеру із наповнювачем також знаходить підтвердження за результатами проведених раніше фізико-механічних та теплофізичних досліджень полімерних композиційних матеріалів, які показали, що введення дрібнодисперсних часток силікагелю у структуру фенілону C1 сприяє значному підвищенню таких показників як рівень напруження при межі текучості, модуля пружності при стисканні та твердості зі зміщенням відповідних значень тепло- та термостійкості одержаних полімерних композитів в область більш високих температур.

Ключові слова: *ab initio* розрахунки; міжмолекулярна взаємодія; водневий зв'язок; енергія стабілізації; коливальні спектри.

*Corresponding author: tel.: +380677243352; e-mail: atokar_2004@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082021

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМАХ «ПОЛИАМИД-СИЛИКАГЕЛЬ»

Андрей В. Токарь,¹ Олег С. Кабат^{1,2}

¹Днепровський державний аграрно-економічний університет, ул. С. Ефремова, 25, Дніпр, 49600, Україна

²Український державний хіміко-технологічний університет, пр. Гагарина, 8, Дніпр, 49005, Україна

Аннотация

В работе приведены результаты квантово-химических исследований полимерных композиционных материалов на основе ароматического полиамида фенилон С1, наполненного силикагелем. Предложены структурные модели исходных соединений с указанием зарядов на атомах и межмолекулярных расстояний. Построены теоретические модели комплексов в системе «полиамид-силикагель», описывающие наиболее вероятные межмолекулярные взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем. Адекватность полученных моделей подтверждена результатами ИК-спектроскопии. Установлено, что химическое взаимодействие молекул полимера с наполнителем осуществляется преимущественно за счет образования прочных водородных связей, возникающих между атомами кислорода карбонильных групп в молекулах полимера и активными гидроксильными группами на поверхности частиц силикагеля. Химическая природа межмолекулярных взаимодействий полимера с наполнителем также находит подтверждение по результатам проведенных ранее физико-механических и теплофизических исследований полимерных композиционных материалов, которые показали, что введение мелкодисперсных частиц силикагеля в структуру фенилона С1 способствует значительному повышению таких показателей как уровень напряжения при пределе текучести, модуля упругости при сжатии и твердости со смещением соответствующих значений тепло- и термостойкости полученных полимерных композитов в область более высоких температур.

Ключевые слова: *ab initio* расчеты; межмолекулярное взаимодействие; водородная связь; энергия стабилизации; колебательные спектры.

Вступ

Полімери та полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на їх основі за останні 30 років отримали широке розповсюдження у всіх галузях науки і техніки [1; 2]. Завдяки унікальному поєднанню властивостей вони активно витісняють традиційні матеріали конструкційного призначення, такі як метали та їх сплави, деревину тощо. Особливу зацікавленість являють полімери спеціального призначення [3–6], які за рівнем властивостей наближаються до металів, однак у 3–5 разів легші за них, мають більш високий рівень зносостійкості та хімічної стійкості, здатні витримувати значущі навантаження та ін. Одними із таких полімерів є ароматичні поліаміди, міцність яких досягає 230 МПа, а тепло- та термостійкість 290 і 350°C відповідно.

До основних недоліків даних полімерів слід віднести їх високу собівартість. Для її зменшення ароматичні поліаміди наповнюють дешевими наповнювачами, які здатні покращувати рівень їх фізико-механічних, теплофізичних та трибологічних властивостей у порівнянні із вихідним полімером [7; 8]. Одним із таких наповнювачів є діоксид кремнію марки силікагель, який здатний до фізичної та хімічної взаємодії з макромолекулами ароматичного поліаміду при отриманні ПКМ та їх переробці у виробі

[9]. При цьому фізична взаємодія можлива за рахунок того, що наповнювач має добре розвинену поверхню (до 300 м²/г) із великою кількістю пор, які сприяють фізичній адсорбції матричного полімеру поверхнею наповнювача. Хімічна взаємодія силікагелю з ароматичним поліамідом можлива за рахунок утворення водневих зв'язків між реакційноздатними гідроксильними групами на поверхні наповнювача та молекулами матричного полімеру. У ряді робіт [10–13] описано ПКМ на основі поліолефінів, фторполімерів, фенопластів та силікагелю із підтвердженням їх фізичної або хімічної взаємодії, причому останню раніше визначали лише опосередковано, тобто відштовхуючись від зростання рівня фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів.

Тому актуальною задачею нашого дослідження став пошук теоретичних та експериментальних підтверджень хімічної природи взаємодії силікагелю із ароматичним поліамідом. Для її вирішення необхідно було детально вивчити особливості міжмолекулярних взаємодій, що виникають на рівні окремих ланок макромолекул із застосуванням широких можливостей квантово-хімічних розрахункових методів, а також коливальної спектроскопії.

Експериментальна частина

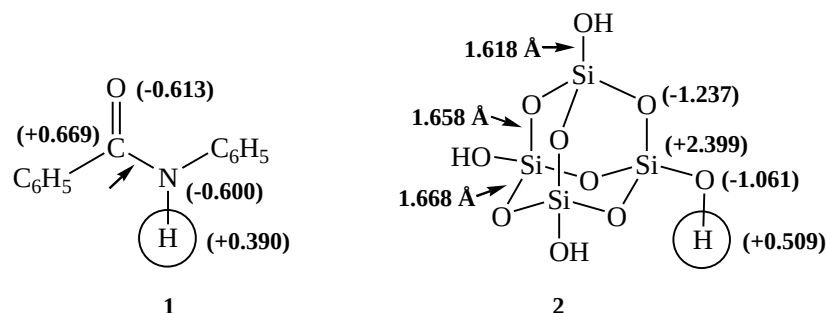
У якості полімерної матриці використовували ароматичний поліамід марки фенілон С1 (ТУ 6-05-221-101-71). У вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок рожево-білого кольору з насипною щільністю 0.2–0.4 г/см³ та розміром частинок 40–60 мкм. У якості наповнювача використовували силікагель, який отримували із висушеного, промитого та подрібненого гелю, що утворюється при підкисленні водно-лужного розчину натрій метасилікату. У вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок білого кольору з насипною щільністю 0.3–0.6 г/см³ та основним розміром частинок 5–10 мкм.

ІЧ спектри індивідуальних полімерів та композиційних матеріалів на їх основі було записано на приладі SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Зразки для запису були приготовані за стандартною методикою із KBr [14]. Ефективний діаметр таблеток становив близько 12 мм із їх товщиною приблизно 1 мм. У цьому випадку був доцільним вміст полімерного порошку у кількості не більше 3 мас.%. Квантово-хімічні розрахунки на рівні *ab initio* теорії виконано із застосуванням пакету програм Gaussian 03, Revision E.01 із подальшою візуалізацією результатів у GaussView 3.0 [15]. Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програмного пакету ORIGIN Professional 6.0.

Результати та їх обговорення

На початкових етапах дослідження принципового значення набуває питання вибору типових модельних сполук, які б забезпечували можливість адекватного

відтворення особливостей будови та міжмолекулярних взаємодій, що виникають у досліджуваних системах, й одночасно характеризувалися такими важливими рисами як простота та зручність з точки зору проведення квантово-хімічних розрахунків. У цьому випадку першочерговим завданням постає створення таких теоретичних моделей, які б ураховували наявність базових структурних фрагментів макромолекул та характеристичних взаємодій між ними без значної деталізації внутрішньої будови окремих складових супермолекулярних систем. Як свідчать проведені нами раніше дослідження будови полімерних композитів на основі арамідних в'язучих та наповнювачів [16; 17], структура *N*-фенілбензаміду (**1**) цілком відповідає складу мономерної ланки полімерів такого типу (схема 1). Що ж стосується наповнювача, яким у межах цієї роботи виступав силікагель, кращою модельною сполукою у найпростішому наближенні може слугувати структура складу H₄[Si₄O₁₀] (**2**), що являє собою тетрациклічний каркас, побудований із атомів Силіцію та Оксигену, на поверхні якого зосереджено чотири ізольовані одна від одної еквівалентні групи –ОН. Беручи до уваги аморфний характер силікагелю, для якого характерними є прояви лише елементів локальної симетрії у певних фрагментах структури (кластерах), такий підхід до вибору модифікованої молекулярної моделі, на нашу думку, є виправданим. З іншого боку, кластерний метод є ефективним не лише при моделюванні локалізованих станів, але й численних поверхневих ефектів, які можуть мати принципове значення в умовах активних міжмолекулярних взаємодій [18].



Scheme 1. The structures of model compounds with some values of NBO atomic charges as well as bond lengths
Схема 1. Структури модельних сполук із деякими значеннями NBO зарядів на атомах та довжинами зв'язків

Беручи до уваги усе вищезазначене, із застосуванням трипараметричного гібридного функціоналу густини у наближенні

B3LYP/6-311++G(d,p) нами було здійснено оптимізацію геометрії модельних сполук **1** та **2** у газовій фазі із одночасним розрахунком

відповідних наборів коливальних частот, згідно з якими локалізовані стаціонарні точки було охарактеризовано як мінімуми на поверхні потенційної енергії. Розподіл електронної густини із визначенням зарядів на атомах досліджуваних структур вивчали у рамках теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO) [19; 20].

Одержані дані викликають значну зацікавленість як з точки зору будови окремих ділянок – структурних фрагментів полімерної матриці фенілону, – так і їх взаємодії із силікагелем з можливим утворенням типових водневих зв'язків. Спираючись на це припущення, нами було запропоновано теоретичні моделі, що відтворюють безпосередню взаємодію молекул *N*-

фенілбензаміду (**1**) із тетрациклічною каркасною структурою складу $H_4[Si_4O_{10}]$ (**2**). Розділення рівноважної геометрії димерів на окремі складові з їх подальшою оптимізацією у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) приводило до утворення «ізольованих» структур, які було одержано раніше. Розрахунок коливальних частот для всіх міжмолекулярних комплексів свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на поверхні потенційної енергії. При оцінюванні енергетичних параметрів локалізованих структур до уваги приймалися спеціальні поправки на похибку суперпозиції базисних наборів за процедурою Бойза-Бернарді [21]. Результати розрахунків представлено на рис. 1.

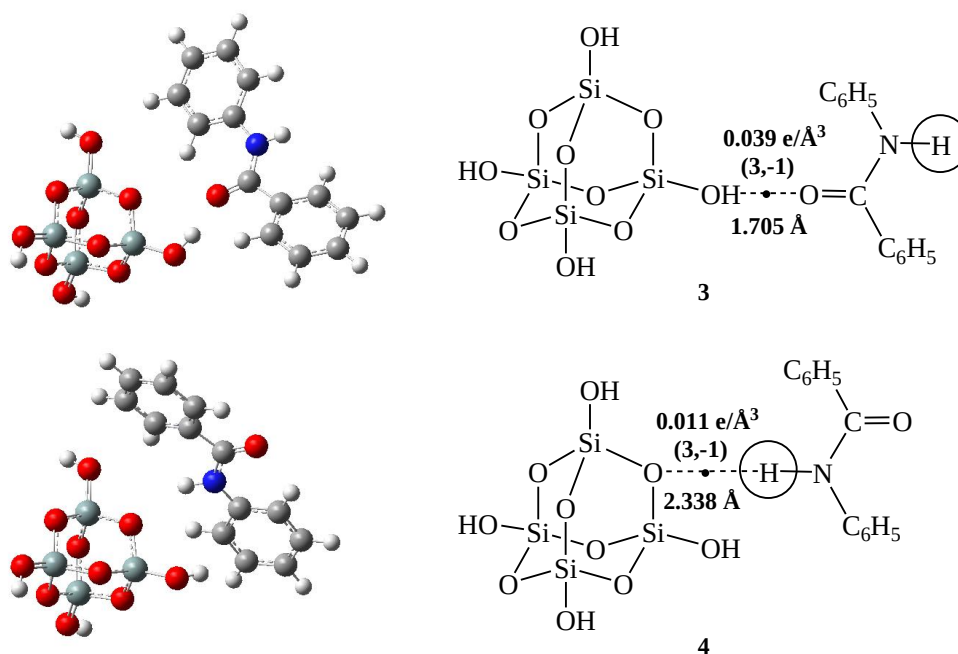


Fig. 1. The structures of molecular complexes in system «polyamide-silica gel» with some typical hydrogen bonds

Рис. 1. Структури молекулярних комплексів у системі «поліамід-силікагель» із деякими типовими водневими зв'язками

Слід відзначити, що найбільші внески у стабілізацію структур **3** та **4**, поряд зі слабкими взаємодіями електростатичного характеру, вносять міцні водневі зв'язки, утворені за участю місткової амідної групи та гідроксилу (~77%), а також атома Оксигену каркасного фрагменту (~23%), оцінені у межах AIM теорії Бейдера [22]. При цьому розраховані енергії стабілізації становлять 32.4 та 12.5 кДж/моль відповідно. Значної уваги також було приділено визначенню загальних енергетичних ефектів гідратації нерелаксованих геометрій міжмолекулярних комплексів із застосуванням методу

поляризуемого континууму PCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) ($\epsilon=78.4$) без деталізації будови окремих сольватних оболонок. У цьому випадку різниця енергій для структур **3** та **4** становила не менше 12.0 кДж/моль на користь взаємодій першого типу. Для підтвердження вирішальної ролі ефектів водневого зв'язування у структурі ПКМ нами було здійснено детальний аналіз коливальних спектрів описаних раніше ізольованих (**1**, **2**) та димеризованих (**3**, **4**) форм з метою їх подальшого зіставлення між собою, а також із експериментальними даними. Останні теоретичні моделі цілком

адекватно відображають структурну ситуацію, за якої взаємодіючі молекули поряд зі зв'язаними водневим зв'язком групами ($>C=O$) та ($>NH$) містять також їх незв'язані аналоги. Як відомо, розраховані методами квантової хімії гармонічні коливальні частоти зазвичай є більшими за аналогічні параметри, одержані експериментальним шляхом. При цьому головним джерелом помилок, на думку авторів [23], є нехтування ефектами ангармонічності, а також відсутність повноти описання електронних кореляцій у зв'язку із

застосуванням обмежених наборів базисних функцій. Для підвищення точності розрахункових даних у їх відтворенні головних спектральних характеристик досліджуваних систем ми скористались допоміжними значеннями масштабуючих множників, які у випадку трипараметричного гібридного функціоналу B3LYP становили 0,9580 та 0,9688 для базисних наборів 6-311+G(d) та 6-311+G(d,p), відповідно [23]. Одержані результати представлено у таблиці, а також на рис. 2.

Table

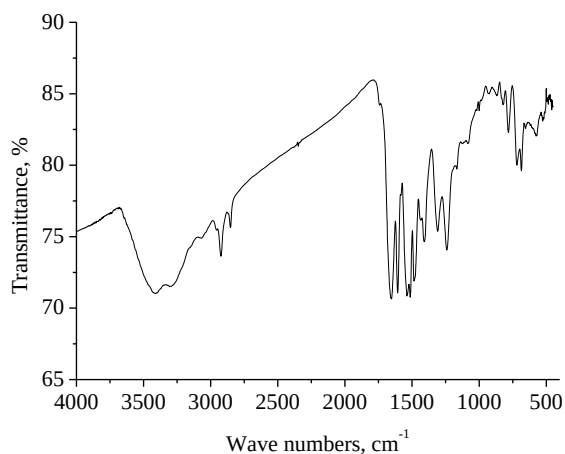
Harmonic vibrational frequencies (cm^{-1}) obtained experimentally as well as calculated at DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory

Таблиця

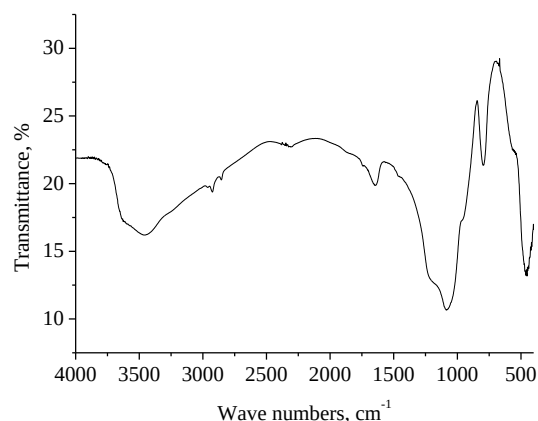
Гармонічні коливальні частоти (cm^{-1}), одержані експериментальним шляхом, а також розраховані у наближенні DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)

Intensity, band shape ^a	C1 ^b	SG ^b	C1SG15 ^b	C1SG30 ^b	Model (3)	Model (4)	Interpretation ^c
w., wd.	3405	3460	3410	3419	3788	3790	$\nu_{(OH)}$ of cage fragment or capacity of moisture
	3267	–	3345	3345	3507	3459	$\nu_{(NH)}$ of amido groups
v. w.	2921	–	2925	3000	3092	3093	$\nu_{(CH)}$ of benzene rings
	2851	–	2914	2897	3084	3086	(the same one)
s.	1649	–	1652	1655	1647	1673	$\nu_{(CO)}$ of amido groups
v. s.	1605	–	1609	1611	1586	1588	$\nu_{(CC)}$ of benzene rings with
	1526	–	1539	1539	1567	1568	$\delta_{(NH)}$ of amido groups
	1474	–	1486	1486	1517	1520	(the same one)
s.	1412	–	1408	1412	1480	1479	$\delta_{(CH)}$ of benzene rings
	1307	–	1319	1319	1423	1420	(the same one)
	1237	–	1250	1224	1305	1294	$\nu_{(CN)}$ with $\delta_{(CH)}$ of benzene rings
v. s., wd.	–	1087	1084	1091	1056	1024	$\nu_{(SiO)}$ of cage fragment
w.	–	796	782	785	781	767	$\delta_{(OH)}$ of cage fragment
	719	–	717	719	697	698	$\delta_{(CH)}$ of benzene rings
	684	–	684	686	688	689	(the same one)
v. w.	570	–	568	571	586	624	$\delta_{(NH)}$ of amido groups
s.	–	452	459	467	341	343	$\delta_{(SiO)}$ of cage fragment

^a s. – strong; w. – weak; wd. – wide; v. – very; ^b C1 – pure phenylon; SG – silica gel; C1SG15 and C1SG30 – composites with 15 and 30 wt% of silica gel; ^c ν – stretching vibrations; δ – bending vibrations



(a)



(b)

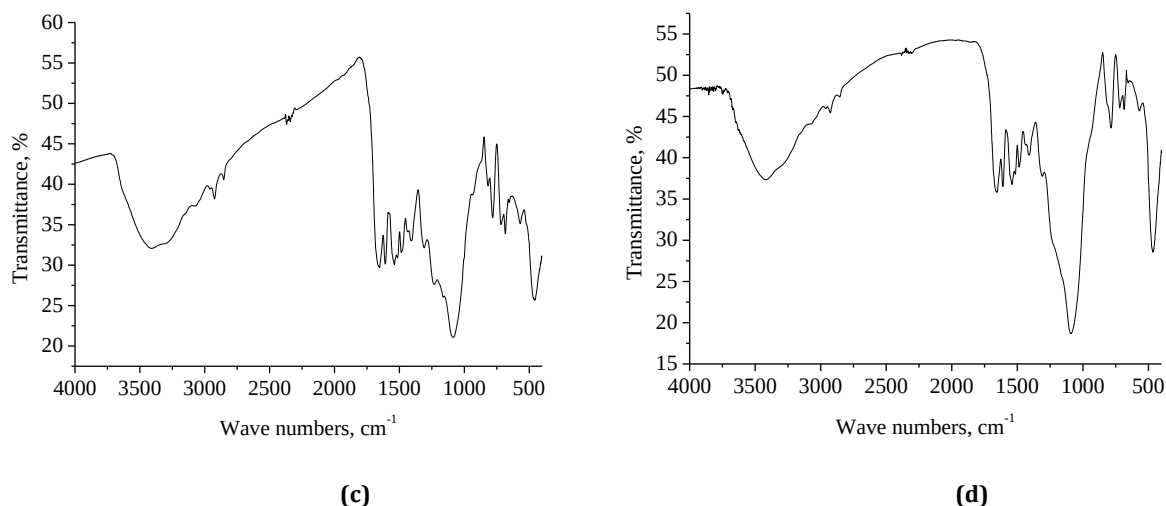


Fig. 2. The IR absorption spectra of pure phenylon C1 (a), silica gel (b) as well as composites C1SG15 (c) and C1SG30 (d)
Рис. 2. ІЧ спектри поглинання чистого фенілону C1 (a), силікагелю (b), а також композитів C1SG15 (c) та C1SG30 (d)

За літературними даними [24; 25], структурна ідентифікація аліфатичних поліамідів включає розгляд характеристичних смуг поглинання із надійним віднесенням сигналів у областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545 cm^{-1} . Аналіз одержаних нами результатів (таблиця) свідчить про присутність широких смуг при 3267 або 3345 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків (NH) амідних груп. В області $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ знаходиться інтенсивна смуга «Амід І», що є характерною для карбонілу зі значним внеском водневого зв'язування. Дійсно, у випадку розрахованих структур **3** та **4** спостерігається помітне зміщення цієї смуги поглинання з 1673 cm^{-1} для «ізолюваної» групи ($>\text{C}=\text{O}$) до 1647 cm^{-1} у комплексі із водневим зв'язком. Аналогічне зміщення сигналу $\nu_{\text{(NH)}}$ відбувається з 3507 до 3459 cm^{-1} . Зрештою, в області $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається смуга «Амід ІІ», що відповідає валентним коливанням карбон-карбонівих зв'язків арильних фрагментів за участю $\delta_{\text{(NH)}}$. Характеристична смуга «Амід ІІІ» спостерігається поблизу 1237 cm^{-1} та відповідає $\nu_{\text{(CN)}}$ за участю $\delta_{\text{(CH)}}$ бензенових кілець. З цієї точки зору принципового значення набуває також якісна ідентифікація сигналів силікагелю, що представлені широкою та інтенсивною смугою у області $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$, а також вузькими смугами поглинання меншої інтенсивності при 780 та 460 cm^{-1} . Причому, у першому випадку переважають внески валентних коливань окремих зв'язків (Si-O), а у другому – $\delta_{\text{(OH)}}$ та $\delta_{\text{(SiO)}}$ в умовах ефективного водневого

зв'язування. Слід зауважити, що валентні коливання гідроксильних груп також можуть знаходити своє відображення на ділянці спектру 3405–3419 cm^{-1} , яка зазвичай відповідає за присутність слідових кількостей води у досліджуваних зразках полімеру та композитів.

Наведені нижче усереднені набори хвильових чисел, одержані для усього ряду полімерних систем, добре корелюють між собою, що вказує на адекватне відтворення спектральних характеристик досліджуваних матеріалів у межах обраного розрахункового наближення:

$$\nu, \delta(\text{експ.}) = (99.16 \pm 25.17) + (0.90 \pm 0.01) \cdot \nu, \delta(\mathbf{3});$$

$$r = 0.998; S_0 = 54.98; n = 17, \quad (1.1)$$

$$\nu, \delta(\text{експ.}) = (94.02 \pm 27.85) + (0.91 \pm 0.01) \cdot \nu, \delta(\mathbf{4});$$

$$r = 0.998; S_0 = 60.66; n = 17. \quad (1.2)$$

Одержані результати цілком узгоджуються із проведеними раніше фізико-механічними та теплофізичними дослідженнями ПКМ на основі фенілону із силікагелем [8]. Зокрема, такі показники як напруження при межі текучості, модуль пружності при стисканні та твердість збільшуються на 9–14% в залежності від вмісту наповнювача у порівнянні з вихідним полімером. При цьому лінійне температурне розширення зразків із вмістом силікагелю 15 та 30 мас.% становило не менше 354 та $329 \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ відповідно. Окремо слід відзначити суттєве зміщення значень тепло- та термостійкості отриманих ПКМ в область більш високих температур, що свідчить про значне покращення термостабільності та може слугувати

додатковим підтвердженням хімічної природи міжмолекулярних взаємодій окремих складових композитів.

Висновки

Таким чином, наведені у роботі результати квантово-хімічних розрахункових досліджень свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей внутрішньо-та міжмолекулярних взаємодій на рівні окремих ділянок – структурних фрагментів макромолекул. Результати розрахунків добре узгоджуються зі спектральними даними щодо будови досліджуваних полімерних матеріалів та можуть мати принципове значення з точки зору попередньої оцінки спорідненості окремих компонентів при створенні нових композиційних матеріалів на їх основі.

Подяки

Автори висловлюють подяку Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи.

Bibliography

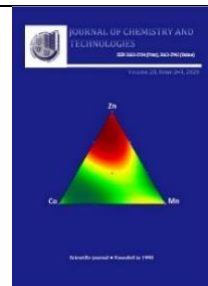
- [1] Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling / R. C. Chiechi, R. W. A. Havenith, J. C. Hummelen [et al.] // Mater. Today. – 2013. – Vol. 16, N 7/8. – P. 281–289.
- [2] Shape memory polymers and their composites in biomedical applications / W. Zhao, L. Liu, F. Zhang [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2019. – Vol. 97. – P. 864–883.
- [3] Burya, A. I. Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide / A. I. Burya, A. M. Safonova, I. V. Rula // J. Eng. Phys. Thermophys. – 2012. – Vol. 85, N 4. – P. 943–949.
- [4] Трибологические характеристики органопластиков на основе фенилона / А. И. Буря, О. А. Набережная, В. И. Теренин, А.-М. В. Томина // Проблемы тертя та зношування. – 2015. – N 3(68). – С. 51–55.
- [5] Каллистер У. Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / У. Д. Каллистер, Д. Дж. Ретвич. – СПб. : Научные основы и технологии, 2011. – 896 с.
- [6] Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб. : Профессия, 2006. – 624 с.
- [7] Kabat O. Antifrictional Polymer Composites Based on Aromatic Polyamide and Carbon Black / O. Kabat, V. Sytar, K. Sukhyu // Chem. Chem. Technol. – 2018. – Vol. 12, N 3. – P. 326–330.
- [8] Кабат О. С. Термостойкие полимерные композиты специального назначения для тяжело нагруженных узлов трения / О. С. Кабат, В. И. Сытар, А. А. Митрохин // Технологические системы. – 2017. – N 79/2. – С. 25–33.
- [9] Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes / O. S. Kabat, K. V. Heti, I. L.

- Kovalenko, A. M. Dudka // J. Chem. Technol. – 2019. – Vol. 27, N 2. – P. 247–254.
- [10] Полимерные композиционные материалы на основе фторопласта и метод их получения / О. С. Кабат, Б. Г. Харченко, А. Д. Деркач [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2019. – N 3. – С. 116–122.
- [11] Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers / O. S. Kabat, Yu. M. Kobelchuk, D. O. Chervakov, O. V. Chervakov // Science, Technologies, Innovations. – 2018. – N 2(6). – P. 48–53.
- [12] Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO₂ nanocomposites / W. Yuan, F. Wang, Z. Chen [et al.] // Polym. J. – 2018. – Vol. 151. – P. 242–249.
- [13] Конструкционные фенопласты с высоким уровнем термической стабильности / О. С. Кабат, О. В. Черваков, Ю. М. Кобельчук [и др.] // Технологические системы. – 2017. – N 79/2. – С. 33–39.
- [14] Thompson J. M. Infrared Spectroscopy / J. M. Thompson. – Pan Stanford : Jenny Stanford Publishing, 2018. – 211 p.
- [15] Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
- [16] 1Tokar A. The Quantum-Chemical Modelling of Structure and Spectral Characteristics for Molecular Complexes in Pentaplast-Terlon System / A. Tokar, E. Synchuk, O. Chigvintseva // Chem. Chem. Technol. – 2017. – Vol. 11, N 4. – P. 405–409.
- [17] Токарь А. В. Эффекты водородного связывания в структурном анализе фенилона C-2: квантово-химическая интерпретация / А. В. Токарь, О. П. Чигвинцева // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія. – 2017. – Т. 25, вип. 1. – С. 9–14.
- [18] Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М. : Лаборатория знаний, 2017. – 522 с.
- [19] Weinhold F. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals / F. Weinhold, C. R. Landis. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2012. – P. 132–133.
- [20] Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives / F. Weinhold // J. Comput. Chem. – 2012. – Vol. 33, N 30. – P. 2363–2379.
- [21] Sordo J. A. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error / J. A. Sordo // J. Mol. Struct. – 2001. – Vol. 537, N 1–3. – P. 245–251.
- [22] Kolandaivel P. Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis / P. Kolandaivel, V. Nirmala // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol. 694, N 1–3. – P. 33–38.
- [23] Merrick J. P. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors / J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, N 45. – P. 11683–11700.
- [24] Mechanocomposites on the basis of polyamide / I. A. Vorsina, T. F. Grigoreva, S. V. Vosmerikov, N. Z. Lyakhov // Nauka i Studia. – 2015. – Vol. 5, N 136. – P. 20–25.
- [25] Лирова Б. И. Анализ полимерных композиционных материалов / Б. И. Лирова, Е. В. Русинова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 187 с.

References

- [1] Chiechi, R. C., Havenith, R. W. A., Hummelen, J. C., Koster, L. J. A., & Loi, M. A. (2013). Modern plastic solar cells:

- materials, mechanisms and modeling. *Mater. Today*, 16(7/8), 281–289. doi: 10.1016/j.mattod.2013.07.003
- [2] Zhao, W., Liu, L., Zhang, F., Leng, J., & Liu, Y. (2019). Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 97, 864–883. doi: 10.1016/j.msec.2018.12.054
- [3] Burya, A. I., Safonova, A. M., & Rula, I. V. (2012). Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide. *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 85(4), 943–949. doi: 10.1007/s10891-012-0734-6
- [4] Burya, O. I., Naberezhnaya, O. A., Terenin, V. I., & Tomina, A.-M. V. (2015). [Tribological characteristics of organic plastics based on phenylene]. *Problems of friction and wear*, 3(68), 51–55 (in Russian).
- [5] Kallister, U. D., & Retvich, D. J. (2011). [*Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)*]. St. Petersburg, Russian Federation: Scientific foundations and technologies (in Russian).
- [6] Mikhaylin, Yu. A. (2006). [*Heat-resistant polymers and polymeric materials*]. St. Petersburg, Russian Federation: Profession (in Russian).
- [7] Kabat, O., Sytar, V., & Sukhyi, K. (2018). Antifriictional Polymer Composites Based on Aromatic Polyamide and Carbon Black. *Chem. Chem. Technol.*, 12(3), 326–330. doi: 10.23939/chcht12.03.326
- [8] Kabat, O. S., Sytar, V. I., & Mitrokhin, A. A. (2017). [Heat-resistant polymeric compositional materials of a special purpose for highloading friction units]. *Technological systems*, (79/2), 25–33 (in Russian).
- [9] Kabat, O. S., Heti, K. V., Kovalenko, I. L., & Dudka, A. M. (2019). Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes. *J. Chem. Technol.*, 27(2), 247–254. doi: 10.15421/081925
- [10] Kabat, O. S., Kharchenko, B. G., Derkach, O. D., Artemchuk, V. V., & Babenko, V. G. (2019). [Polymer composites based on fluoroplastic and method for the production thereof]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (3), 116–122 (in Russian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122
- [11] Kabat, O. S., Kobelchuk, Yu. M., Chervakov, D. O., & Chervakov, O. V. (2018). Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers. *Science, Technologies, Innovations*, 2(6), 48–53.
- [12] Yuan, W., Wang, F., Chen, Z., Gao, Ch., Liu, P., Ding, Y., Zhang, Sh., & Yang, M. (2018). Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO₂ nanocomposites. *Polym. J.*, 151, 242–249. doi: 10.1016/j.polymer.2018.07.060
- [13] Kabat, O. S., Chervakov, O. V., Kobelchuk, Y. M., Adrianova, M. V., & Suvorova, Y. A. (2017). [Constructional phenoplasts with high level of thermal stability]. *Technological systems*, (79/2), 33–39 (in Russian).
- [14] Thompson, J. M. (2018). *Infrared Spectroscopy*. Stanford, USA: Jenny Stanford Publishing.
- [15] Butyrskaya, E. V. (2011). [*Computational chemistry: bases of theory and work with the programs of Gaussian and GaussView*]. Moscow, Russian Federation: SOLON-PRESS (in Russian).
- [16] Tokar, A., Sychuk, E., & Chigvintseva, O. (2017). The Quantum-Chemical Modelling of Structure and Spectral Characteristics for Molecular Complexes in Pentaplast-Terlon System. *Chem. Chem. Technol.*, 11(4), 405–409. doi: 10.23939/chcht11.04.405
- [17] Tokar, A. V., & Chigvintseva, O. P. (2017). [The hydrogen bonding effects in structural analysis of phenilon C-2: the quantum-chemical interpretation]. *Bull. Dnipropetr. Univ. Ser. Chem.*, 25(1), 9–14 (in Russian). doi: 10.15421/081702
- [18] Tsirelson, V. G. (2017). [*The quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids*]. Moscow, Russian Federation: Laboratory of Knowledge (in Russian).
- [19] Weinhold, F., & Landis, C. R. (2012). *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
- [20] Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.*, 33(30), 2363–2379. doi: 10.1002/jcc.23060
- [21] Sordo, J. A. (2001). On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol. Struct.*, 537(1–3), 245–251. doi: 10.1016/S0166-1280(00)00681-3
- [22] Kolandaivel, P., & Nirmala, V. (2004). Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis. *J. Mol. Struct.*, 694(1–3), 33–38. doi: 10.1016/j.molstruc.2004.01.030
- [23] Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700. doi: 10.1021/jp073974n
- [24] Vorsina, I. A., Grigoreva, T. F., Vosmerikov, S. V., & Lyakhov, N. Z. (2015). Mechanocomposites on the basis of polyamide. *Nauka i Studia*, 5(136), 20–25.
- [25] Lirova, B. I., & Rusinova, E. V. (2008). [*Analysis of polymer composite materials*]. Yekaterinburg, Russian Federation: Ural University Publishing (in Russian).



UDC 549.731.11: 544.478-03

SYNTHESIS, STRUCTURAL, MAGNETIC AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Zn) FERRITE NANOPARTICLES OBTAINED BY PLASMACHEMICAL METHOD

Liliya A. Frolova, Tatyana V. Hrydnieva

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 2 September 2020; accepted 16 October 2020; available online 4 November 2020

Abstract

Composite ferrites MFe_2O_4 (M= Co, Mn, Zn) were synthesized by plasma method. X-ray phase analysis, vibration magnetometry spectroscopic analysis, simplex-lattice planning of the experiment were used to characterize the obtained samples. The photocatalytic activity of the compounds was studied in the decomposition reaction of 4-nitrophenol, which was used as a model organic contaminant. It was found that the obtained ferrite nanoparticles have a spinel structure. The change in the lattice parameter occurs depending on the radius of the substitution cation and the location of the ions on the sublattices. The minimum values of the lattice parameter and the maximum saturation magnetization and coercive force correspond to the double compositions of Mn-Co ferrites. The synthesized nanoferrites have a band gap between 1.55 and 1.9 eV. All $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) were found to have high catalytic activity.

Key words: synthesis, ferrites, photocatalysts, magnetic characteristics

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ, МАГНІТНІ ТА ФОТОКАТАЛИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТОВИХ НАНОЧАСТИНОК MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Zn), ОТРИМАНИХ ПЛАЗМОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

Лілія А. Фролова, Тетяна В. Гриднєва

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

Анотація

Плазмовим методом синтезовані композиційні ферити MeFe_2O_4 (Me = Co, Mn, Zn). Для характеристики отриманих зразків було використано рентгенофазовий аналіз, вібраційну магнітометрію спектроскопічний аналіз, симплекс-решітчасте планування експерименту. Фотокаталітичну активність сполук вивчали в реакції розкладання 4-нітрофенолу, який використовували як модельний органічний забруднювач. Встановлено, що отримані наночастинки феритів мають шпінельну структуру. Зміна параметру решітки відбувається в залежності від радіуса катіона замішувача та розташування іонів по підрешіткам. Мінімальні значення параметру решітки та максимальні намагніченість насичення та коерцитивна сила відповідають подвійним складам Mn-Co феритів. Синтезовані наноферити мають енергію забороненої зони між 1.55 і 1.9 eV. Встановлено, що всі $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ферити та $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) мають високу каталітичну активність.

Ключові слова: синтез, ферити, фотокаталіз, магнітні характеристики

*Corresponding author: tel.: +380973846557; e-mail: 19kozak83@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082022

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Zn$), ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лилия А. Фролова, Татьяна В. Гриднева

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днипро, Украина

Аннотация

Плазменным методом синтезированы композиционные ферриты $MeFe_2O_4$ ($Me = Co, Mn, Zn$). Для характеристики полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ, вибрационная магнитометрия, спектроскопический анализ, симплекс-решетчатое планирование эксперимента. Фотокаталитическую активность соединений изучали на реакции разложения 4-нитрофенола, который использовали как модельный органический загрязнитель. Установлено, что полученные наночастицы ферритов имеют шпинельной структуру. Изменение параметра решетки происходит в зависимости от радиуса катиона заместителя и расположения ионов по подрешеткам. Минимальные значения параметра решетки и максимальные намагниченность насыщения и коэрцитивная сила соответствуют двойным составам Mn-Co-ферритов. Синтезированные наноферриты имеют энергию запрещенной зоны между 1.55 и 1.9 эВ. Установлено, что все $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ферриты и $Zn_{1-x}Co_xMn_{0.5}Fe_2O_4$ ($0 < x < 1$) имеют высокую каталитическую активность.

Ключевые слова: синтез, ферриты, фотокатализ, магнитные характеристики

Introduction

Spinel structures have been widely used in various industries for many years [1–3]. A special place is occupied by nanodispersed spinel ferrites MFe_2O_4 (where M is an ion of a divalent transition metal), for example, Ni, Co, Cu, Mn, Zn are very interesting magnetic materials and attract the attention of researchers due to their unique magnetic, electrical, catalytic, and optical properties [4–6].

The use of ferrites in ecological technologies for the decomposition of organic compounds is promising [7–10]. Researchers have been searching for a simple, fast and economical method for the degradation of various phenolic compounds in aqueous solutions for many years. Numerous oxidation and reduction methods for the removal of organic compounds are known, such as photocatalytic degradation, electrochemical processes, hydrogenation reactions, etc. [10–12]. A very common method of removing 4-NP from industrial wastewater by reducing it to 4-aminophenol (4-AP) [13–15]. Very promising are photocatalytic processes of decomposition of 4-nitrophenol in the presence of catalysts.

Ferrites, being an important class of magnetic materials, are also used as catalysts for the degradation of 4-NP [16–18]. The choice of ferrites as catalysts is very promising due to the simplicity and economic feasibility of the synthesis process, their resistance to strongly acidic and alkaline reaction medium. High magnetic properties make it easy to separate them from the reaction mixture.

In [18–20], the possibility of using magnetic nanoparticles $CoFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ for decomposition and reduction of organic compounds was studied. The comparative catalytic efficiency of XFe_2O_4 ($X = Mn, Fe, Ni, Co$, and Zn) nanoferrites [21] showed that $NiFe_2O_4$ is the best catalyst among all non-doped ferrites. At present, technologies for the production of dispersed spinel ferrites, such as ceramic, mechanical activation, solvothermal, sonochemical, sol-gel, coprecipitation, have been developed [22–26]. But the above methods for the synthesis of ferrites require synthesis at high temperature or pressure, the use of organic reagents. In addition, classical technologies are multi-stage and are often accompanied by inefficient and cumbersome stages of raw material preparation and do not allow to obtain complex single-phase ferrites at low temperatures [24]. The method of coprecipitation allows to realize such advantages as high product activity, high specific surface area, cheap raw materials, low energy consumption, unique physical and chemical properties compared to consolidated structures [25]. Previous microscopic studies have shown the possibility of obtaining nanodispersed ferrites by plasma treatment of coprecipitated hydroxides [26–28].

The aim of this work is the synthesis of ferrites of the general formula MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Zn$) and the study of their structural, magnetic and catalytic properties in the decomposition reaction of 4-nitrophenol by simplex the lattice method of experimental design. To compare the catalytic efficiency and determine the effect of cations on

the properties, ten samples of ferrites were synthesized and studied in detail.

Experimental part

For the synthesis of samples (Table 1) iron(II) sulfate, cobalt sulfate, manganese sulfate, zinc sulfate, sodium hydroxide of analytical purity were used.

Ferrites with the general formula MeFe_2O_4 (Me = Co, Mn Zn,) were synthesized using the plasma method, which is described in more detail in [26; 29]. Radiographs of the samples were obtained on the device DRON-2.0 under monochromatic $\text{CoK}\alpha$ radiation. The size of the crystallites was determined using the Debye-Scherrer formula.

Determination of magnetic characteristics was performed using a vibrating magnetometer. EPR spectra were obtained using a Radiopan SE/X-2543 radio spectrometer. Signal intensity and resonant frequency were used to characterize the EPR signals.

UV-VS spectroscopy was used to analyze the optical properties of powdered ferrites. The results were used to calculate the energy of the band gap. The band gap energy was determined from the diffuse reflection spectra of the samples using the Kubelka-Munch function.

Studies of the catalytic decomposition of 4-NP were performed in a glass vessel at 25 °C with constant shaking. As a radiation source was used UV lamp DKB 9 with an effective spectral range of 180-275 nm. The intensity of ultraviolet radiation was about 3 mW/cm². The lamp was placed above the solution at a distance of 10 cm from its surface. Before adding the catalyst, the maximum absorption of the model solution was measured using a UV 5800 PC spectrophotometer. in the range of 200–900 nm.

The degree of decomposition was calculated by the formula:

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

where: C_0 is the initial concentration of 4-NP in solution, mol/l,

C_t is the concentration of 4-NP in the solution at time t, mol/l.

To study the effect of the cationic composition on the properties of ferrites, a simplex lattice plan was used, which requires a minimum number of experiments to study the influence of factors on the selected reaction functions. The molar concentrations of cobalt, manganese and zinc, respectively, were chosen as factors x_1 , x_2 , x_3 . The plan of the experiment is shown in table 1.

Table 1

Planning matrix of the simplex - lattice method {3,3}

Nº sample	Formula	Co	Mn	Zn	y
1	CoFe_2O_4	1.00	0	0	y_1
2	$\text{Co}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.667	0.33	0	y_{122}
3	$\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.333	0.667	0	y_{112}
4	MnFe_2O_4	0	1.00	0	y_2
5	$\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0	0.667	0.33	y_{223}
6	$\text{Mn}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0	0.333	0.667	y_{233}
7	ZnFe_2O_4	0	0	1.00	y_3
8	$\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.33	0	0.667	y_{133}
9	$\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.667	0	0.333	y_{113}
10	$\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.333	0.333	0.333	y_{123}

Diagrams of the «properties of the composition» were constructed using isolines. The response functions were coercion (Hc), Oe; saturation magnetization (M_s), Emu/g; a is the lattice parameter, Å; X_{4NP} – degree of decomposition of 4-NP, %, E – gap band energy, eV.

Results and discussions

Characteristics of ferrite samples. Fig. 1 shows the radiographs of the powder samples corresponding to table 2. The radiographs have indexed peaks (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440), as shown in the figure 1. Indexed peaks correspond to the typical spinel phase. There is a decrease in the intensity and

expansion of the peak with increasing manganese concentration in the ferrites $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) (samples 1-4, 4-7). The most intense peaks correspond to cobalt-zinc ferrites. With increasing zinc content, the degree of crystallinity of ferrites increases.

Weak diffuse scattering at a small angle indicates the presence in the studied materials along with the crystalline phases of a small amount of substance in the X-ray amorphous state. X-ray diffraction patterns also show broad peaks, indicating the nanodispersed nature and small crystal size of the samples.

The lattice parameter increases with increasing zinc concentration in $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

formulations. The minimum values correspond to double compositions at $x > 0.55$. A more pronounced increase in the lattice parameter is observed for samples 1-4, a small 4-7 and a

decrease of 8-10. This indicates the replacement of the smaller Co^{2+} ion ($0.72 \text{ \AA}$) by the larger Mn^{2+} ion ($0.80 \text{ \AA}$) and, accordingly, Mn^{2+} ($0.80 \text{ \AA}$) by Zn^{2+} ($0.74 \text{ \AA}$) (Fig. 2, Table 2).

Table 2

N	Co	Mn	Zn	H_c , Oe	M_s , Emu/g	H_R , mT	I_R , a. u.	a, Å	E, eV	X_{4NP} , %
1	1	0	0	1124	105,41	547	2662	8,3516	1,58	87,75
2	0,667	0,333	0	706	69,16	501	3237	8,341	1,72	89,82
3	0,333	0,667	0	370	73,05	444	1000	8,3573	1,82	68,11
4	0	1	0	41	111,79	352	2322	8,3592	1,55	88,58
5	0	0,667	0,333	8	47,7	307	2851	8,3430	1,71	71,08
6	0	0,333	0,667	8	3,75	343	2439	8,366	1,82	88,9
7	0	0	1	19	3,93	342	3044	8,3689	1,9	83,49
8	0,333	0	0,667	1	3,26	382	2537	8,3795	1,75	90,35
9	0,667	0	0,333	70	74,94	501	1137	8,3487	1,63	83,45
10	0,3333	0,3333	0,3333	0	9,72	350	3123	8,36025	1,59	82,26

In complex zinc manganese ferrites, the replacement of a smaller zinc ion by a larger Mn^{2+} cation in manganese-zinc ferrite causes a decrease in the constant lattice. This anomalous behavior can be explained by the fact that manganese ferrite is a mixed spinel and a significant proportion of Mn^{2+} and Zn^{2+} occupy octahedral positions and convert Fe^{3+} cations into tetrahedral

regions against their chemical advantages. Since Fe^{3+} ions have a smaller ionic radius ($0.64 \text{ \AA}$), their replacement in tetrahedral positions by the content of larger divalent ions leads to a decrease in the lattice parameter. This fact may also explain the change in the magnetic properties of manganese-zinc ferrites.

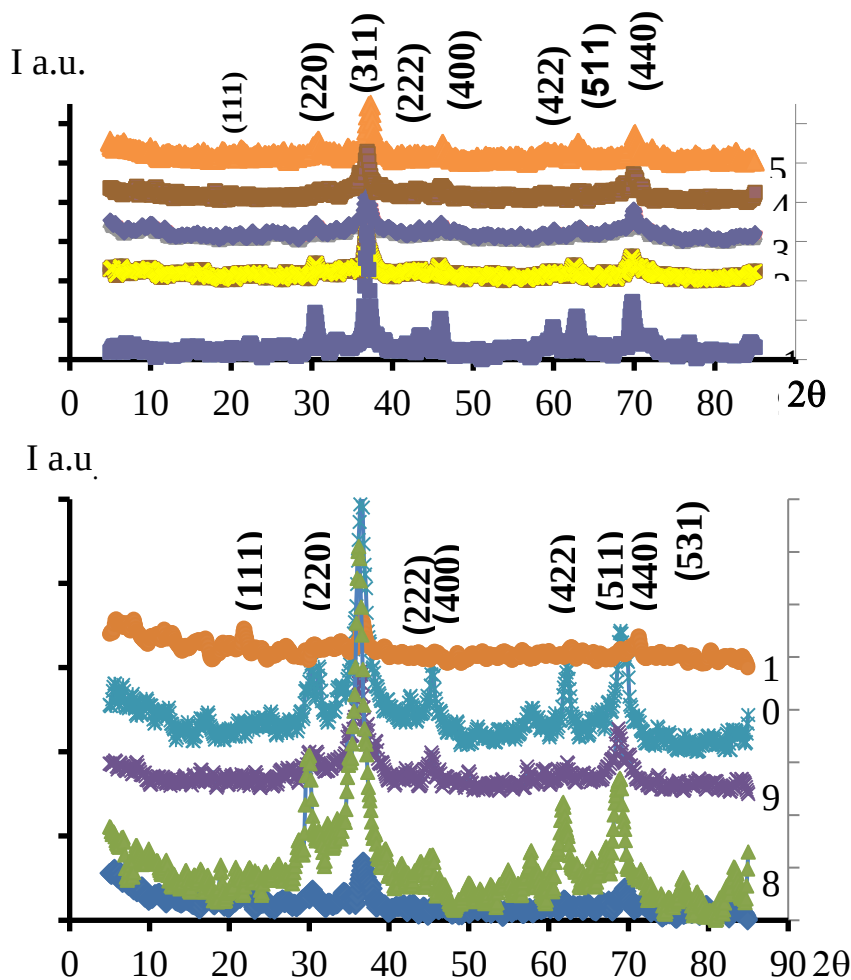


Fig. 1 X-ray patterns of ferrites: a – samples 1, 2, 3, 4, 5, b – samples 6, 7, 8, 9, 10

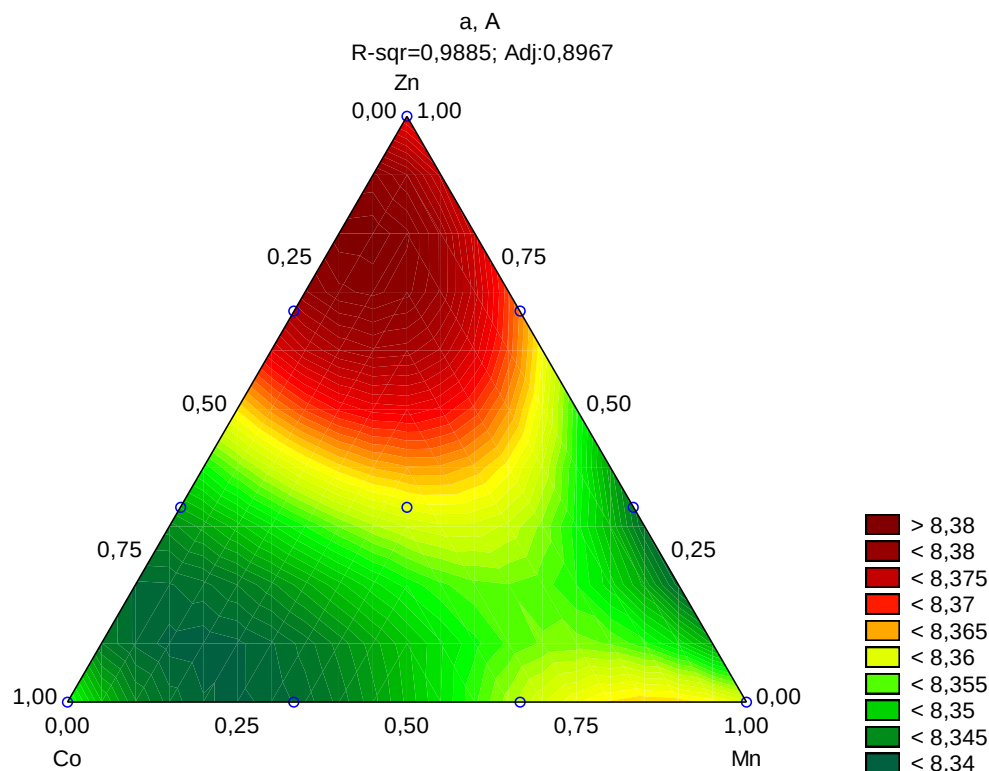


Fig. 2 Dependence of the lattice parameter on the composition of ferrites

Magnetic properties. The saturation magnetization (M_s) and the coercive force (H_c) derived from the magnetization curves are shown in Fig.3. The magnetic characteristics of the material are the most important properties, which are determined by recording the magnetization curves at room temperature. Increasing the cobalt content in the system leads to an increase in coercive force and saturation magnetization. The increase in the content of cobalt cations in ferrites

from 0 to 1.0 causes a significant increase in the coercive force from 2-3 to 1140 Oe. This fact is confirmed by shifting the values of the lattice parameter d (8.35 Å) to the region of smaller values (8.32 Å), as well as by increasing the bandwidth on the EPR spectrum. The highest values of saturation magnetization correspond to $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ (M_s is 111,79111.8 Emu/g and 105.41 Emu/g, respectively).

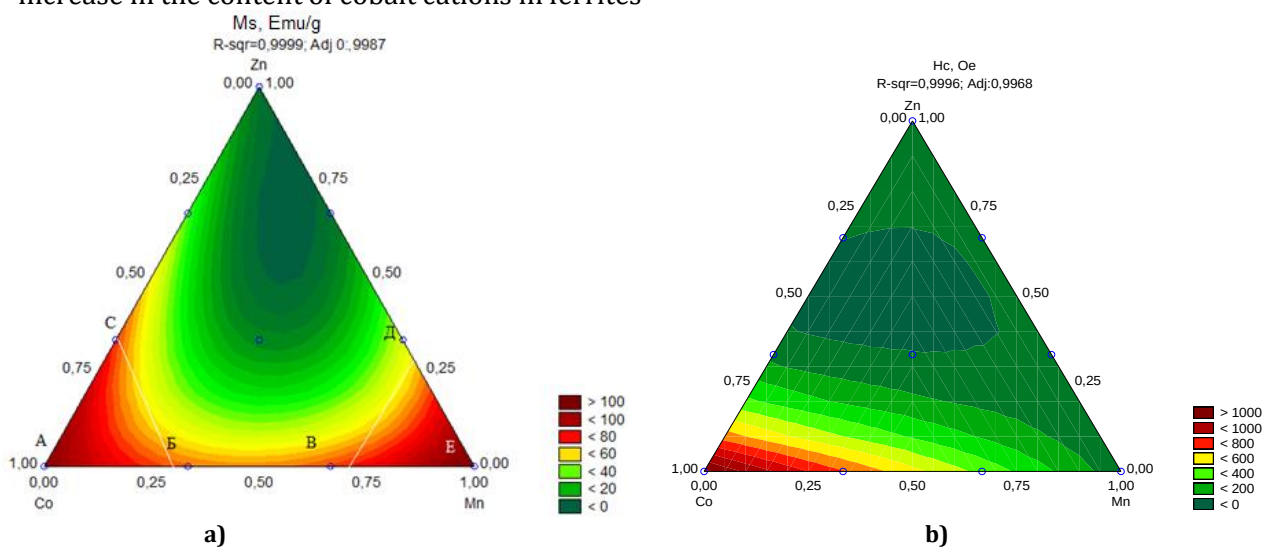


Fig. 3 Dependence of magnetic characteristics on the composition of ferrites: a – saturation magnetization, b – coercive force

Moreover, the value of the saturation magnetization depends to a greater extent on the content of cobalt cations. The highest magnetic values correspond to the maximum cobalt content.

Thus, magnetic ferrites with high coercive force correspond to compositions 1, 2, 3, and magnetic ferrites with low coercive force to compositions 4, 5, 6, 7. The diagrams can be divided into two

equilateral triangles with coordinates of the vertices A (0, 1, 0) -B (0.25, 0.75, 0) - C (0, 0.75, 0.25) and B (0,0,1) E (0.25, 0.75, 0) D (0, 0.75, 0.25) which corresponds to the region of higher values of saturation magnetization.

Optical characteristics. Diffuse reflection spectra were obtained to evaluate the optical properties of ferrites. All 10 samples showed an intense absorption band in the UV region of the electromagnetic spectrum. The width of the band gap in the samples was determined by the equation

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E)^n, n = 2$$

where α is the absorption coefficient, ν is the frequency of light, E is the energy of the band gap, eV, and A is the proportionality constant.

The band gap calculated for CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 was 1.58 eV, 1.59 eV, 2.2 eV, respectively, and were slightly lower than those reported in [23; 24].

The energy of the ferrite band gap is shown in Table 2. It increases with increasing Zn content (Fig. 2a). A significant change in the values of the energy of the band gap can be observed due to the difference in the average size of the crystallites, constant lattice, phase purity, the concentration of the charge carrier and the deformation of the crystal lattice.

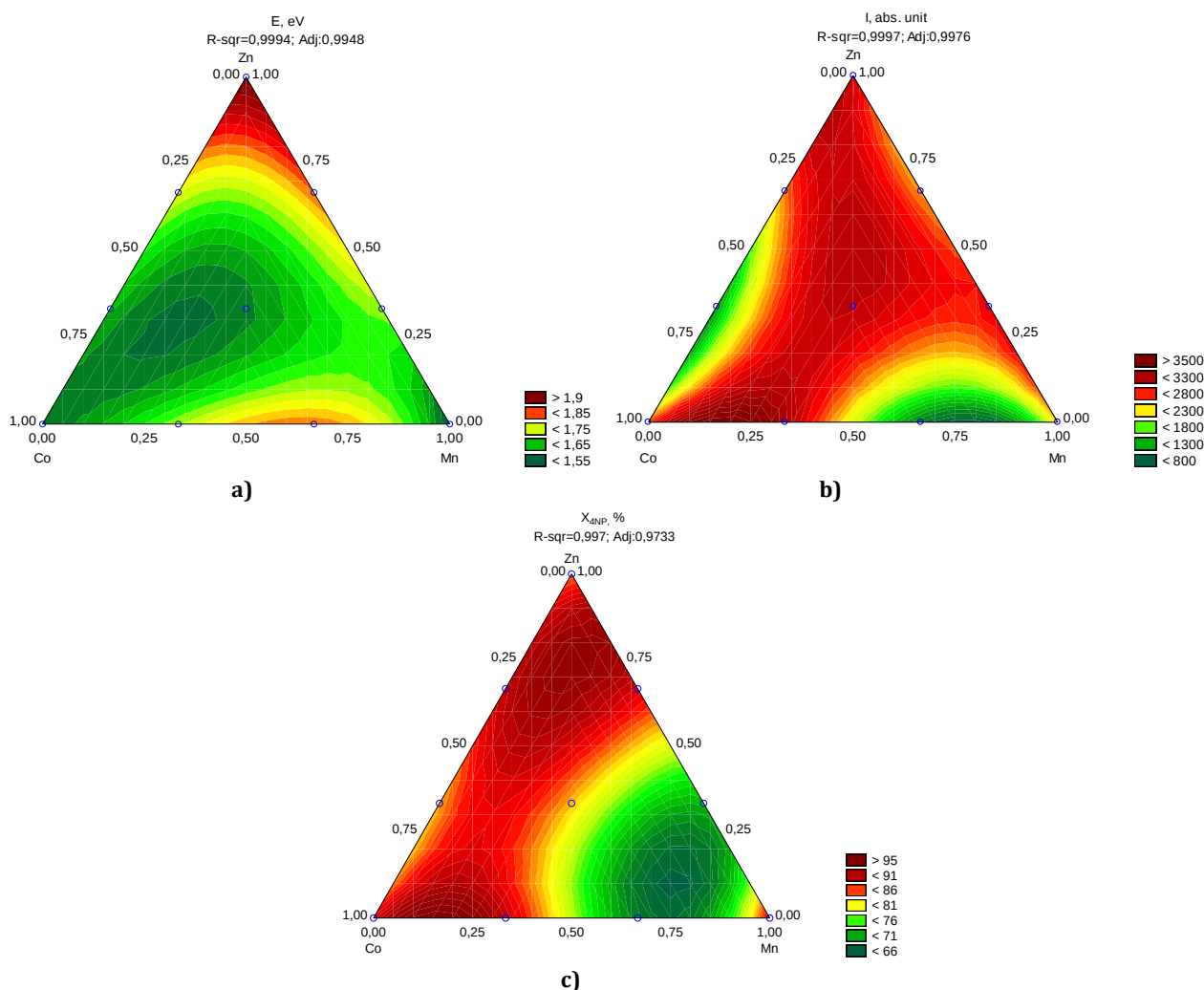


Figure 4. Dependence of the energy of the band gap on the composition (a), the peak intensity on the EPR spectrum (b), the degree of decomposition of 4-NP on the composition (c)

Comparison of diagrams of the dependences of the energy of the band gap on the composition and intensity of the EPR peak of the spectrum makes it possible to determine which of the above factors is the most influential (Fig. 4).

The results of processing the spectra of electronic paramagnetic resonance (EPR) of

photocatalysts are shown in Fig.4b. Two indicators of the intensity of the EPR peak of the spectrum and the value of the resonant frequency were chosen as an evaluation criterion. Zn^{2+} ions with a more filled d orbital do not contribute to the EPR signal of the spectrum in the case of an excited state. The dependence of the peak intensity on the

number of electrons in the last orbital can be clearly seen. For a cobalt atom, the number d of electrons is 7, zinc 10, manganese 5.

Photocatalytic properties. Studies of the photocatalytic activity of ferrites showed that the degree of decomposition of 4-NP in the presence of ferrite photocatalysts was 70–90 % for 60 min under UV radiation. The decomposition kinetics of 4-NP in the presence of ferrites are presented in

Experiments have shown that 4-NP cannot undergo spontaneous decomposition without UV irradiation, both in the presence and in the absence of a catalyst. The destruction of 4-NP molecules occurs in solutions that are exposed only to UV radiation, this process is significantly accelerated in the presence of ferrite catalysts.

From Fig. 4c shows that the photocatalytic activity is highest for cobalt zinc ferrites and cobalt zinc manganese ferrites, while the manganese content should not exceed 0.55. The results of the reactivity of individual ferrites, much lower than the double and triple compositions (Table 2).

Conclusions

For use as photocatalysts, ferrites MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Zn$) were synthesized by a combined method of coprecipitation and subsequent plasma treatment.

The regularities of changes in the properties of ferrites are investigated by the simplex-lattice method of experimental design. The obtained ferrites were characterized by X-ray phase analysis, EPR spectroscopy, UV spectroscopy, vibration magnetometry.

Nanoparticles synthesized by coprecipitation and plasma treatment have a cubic spinel structure.

The minimum values of the lattice parameter and the maximum saturation magnetization and coercive force correspond to the double compositions of Mn-Co ferrites. The synthesized nanoferrites have a band gap of 1.55 to 1.9 eV. It was found that all ferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ and $Zn_{1-x}Co_xMn_{0.5}Fe_2O_4$ ($0 < x < 1$) have high catalytic activity.

The band gaps for $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ were 1.58 eV, 1.55 eV, 1.9 eV, respectively. With an increase in the Zn content, it increases from 1.63 to 1.9 eV.

The role of the cation in the decomposition of 4-NP is established. The most effective catalysts are composite ferrites containing cobalt-zinc-manganese, while the manganese content should not exceed 0.55.

Bibliography

- [1] Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation / Y. Duan, S. Sun, Y. Sun [et al.] // *Advanced materials*. – 2019. – Vol. 31. – N 12. – P. 1807898.
- [2] Zaichuk A. V. Blue-green spinel-type ceramic pigments prepared from the slag of aluminothermal production of ferrotitanium / A.V. Zaichuk, A. A. Amelina // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2019. – Vol. 4. – P. 46–54.
- [3] Zhao X. Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review / X. Zhao, L. Mao, Q. Cheng, J. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 387. – P. 124081.
- [4] Almessiere M. A. Magneto-optical properties of rare earth metals substituted Co-Zn spinel nanoferrites / M. A. Almessiere, A. Korkmaz, Y. Slimani [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – N 3. – P. 3449–3458.
- [5] Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles / F. G. D. Silva, J. Depeyrot, A. F. C. Campos [et al.] // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2019. – Vol. 19. – N 8. – P. 4888–4902.
- [6] Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized $Ni_{0.3}Cu_{0.3}Zn_{0.4}Tm_xFe_{2-x}O_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation / Y. Slimani, M.A. Almessiere, M. Sertkol, S. E. Shirsath // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2019. – Vol. 57. – P. 203–211.
- [7] Rani M. Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight / M. Rani, U. Shanker // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – P. 100792.
- [8] Lassoued A. Magnetic and photocatalytic properties of Ni-Co ferrites / A. Lassoued, J. F. Li // *Solid State Sciences*. – 2020. – C. 106199.
- [9] Javed H. Reduced graphene oxide-spinel ferrite nanohybrids as magnetically separable and recyclable visible light driven photocatalyst / H. Javed, A. Rehman, S. Mussadiq [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2019. – Vol. 254. – P. 1–9.
- [10] Sonochemical synthesis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications / M.A. S. Amulya, H.P. Nagaswarupa, M.R. Anil Kumar [et al.] // *Applied Surface Science Advances*. – 2020. – Vol. 1. – P. 100023.
- [11] Fadillah G. Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel Ti/TiO₂-NiO electrodes / G. Fadillah, T. A. Saleh, S. Wahyuningsih // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 289. – P. 111108.
- [12] Photoelectrocatalytic degradation of amino-azodyes by titanium dioxide with surface states of Ti^{3+} / G. V. Sokolsky, M. N. Zahornyi, T.F. Lobunets [et al.] // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2019. – Vol. 27, N 2. – P. 130–140.
- [13] Ayodhya D. Influence of g-C₃N₄ and g-C₃N₄ nanosheets supported CuS coupled system with effect of pH on the

- catalytic activity of 4-NP reduction using NaBH_4 / D. Ayodhya, G. Veerabhadram // Chemistry of Flat Materials. – 2019. – Vol. 14. – P. 100088.
- [14] Abdullah H. Utilization of photocatalytic hydrogen evolved (Zn, Sn)(O, S) nanoparticles to reduce 4-nitrophenol to 4-aminophenol / H. Abdullah, D.H. Kuo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, N 1. – P. 191–201.
- [15] [15] Liao G. Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for NaBH_4 -assisted nitrophenol reduction [Text] / G. Liao, Y. Gong, L. Zhong, J. Fang [et al.] // NanoResearch. – 2019. – P. 1–30.
- [16] Kharisov B. I. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis / B.I. Kharisov, H. R. Dias, O. V. Kharissova // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, N 7. – P. 1234–1246.
- [17] Frolova L. Photocatalytic activity of spinel ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma liquors / L. Frolova // Applied Nanoscience. – 2020. – P. 1–6.
- [18] A high performance recyclable magnetic CuFe_2O_4 nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol / C. Dey, D. De, M. Nandi, M. M. Goswami // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 242. – P. 122237.
- [19] Ce–Nd Co-substituted nanospinel cobalt ferrites: an investigation of their structural, magnetic, optical, and apoptotic properties / M. A. Almessiere, Y. Slimani, M. Sertkol [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, N 13. – P. 16147–16156.
- [20] On the reversible deactivation of cobalt ferrite spinel nanoparticles applied in selective 2-propanol oxidation / S. Anke, T. Falk, G. Bendt [et al.] // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 382. – P. 57–68.
- [21] An experimental and theoretical study on the structure and photoactivity of XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Mn, Fe, Ni, Co, and Zn}$) structures / M. Padervand, M. Vossoughi, H. Yousefi [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88, N 13. – P. 2451–2461.
- [22] Anupama A. V. Synthesis of highly magnetic Mn–Zn ferrite ($\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ceramic powder and its use in smart magnetorheological fluid / A.V. Anupama, V. Kumaran, B. Sahoo // Rheologica Acta. – 2019. – Vol. 58, N 5. – P. 273–280.
- [23] Melo R. S. Hydrothermal synthesis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles: optical and magnetic properties / R. S. Melo, P. Banerjee, A. Franco // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29, N 17. – P. 14657–14667.
- [24] Structural, optical and magnetic properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoferrites synthesized by a simple capping agent-free coprecipitation route / S. T. Yazdi, P. Iranmanesh, S. Saeednia, M. Mehran // Materials Science and Engineering: B. – 2019. – Vol. 245. – P. 55–62.
- [25] Frolova L. Synthesis of pigments in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ by co-precipitation method / L. Frolova, A. Pivovarov, T. Butyrina // Pigment & Resin Technology. – 2017. – Vol. 46, N 5. – P. 356–361.
- [26] Frolova L. Non-equilibrium plasma-assisted hydrophaseferritization in $\text{Fe}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--OH}^-$ System / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich // Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics. – 2016. – Vol. 183. – P. 213–220.
- [27] Frolova L. Ultrasound ferritization in $\text{Fe}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--OH}^-$ system / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2016. – Vol. 51, N 2. – P. 163–167.
- [28] Frolova L. A. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ / L. A. Frolova, M. P. Derhachov // Spinels. Nanoscale research letters. – 2017. – Vol. 12, N 1. – P. 505.
- [29] Frolova L. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma / L. Frolova, A. Derimova, T. Butyrina // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1021–1023.

References

- [1] Duan, Y., Sun, S., Sun, Y., Xi, S., Chi, X., Zhang, Q., Ren, X., Wang, J., Du, Y., Grimaud, A., Xu, Z. J. (2019). Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation. *Advanced materials*, 31(12), 1807898.
- [2] Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2019) Blue-green spinel-type ceramic pigments prepared from the slag of aluminothermal production of ferrotitanium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 46–54.
- [3] Zhao, X., Mao, L., Cheng, Q., Li, J. (2020). Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124081.
- [4] Almessiere, M. A., Korkmaz, A., Slimani, Y., Nawaz, M., Ali, S., Baykal, A. (2019). Magneto-optical properties of rare earth metals substituted Co–Zn spinel nanoferrites. *Ceramics International*, 45(3), 3449–3458.
- [5] Silva, F. G. D., Depeyrot, J., Campos, A. F. C., Aquino, R., Fiorani, D., Peddis, D. (2019). Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(8), 4888–4902.
- [6] Slimani, Y., Almessiere, M. A., Sertkol, M., Shirsath, S. E. (2019). Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 57, 203–211.
- [7] Rani, M., Shanker, U. (2018). Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight. *Environmental Technology & Innovation*, 100792.
- [8] Lassoued, A., Li, J. F. (2020). Magnetic and photocatalytic properties of Ni–Co ferrites *Solid State Sciences*, 106199.
- [9] Javed, H., Rehman, A., Mussadiq, S., Shahid, M., Warsi, M. F. (2019). Reduced graphene oxide-spinel ferrite nano-hybrids as magnetically separable and

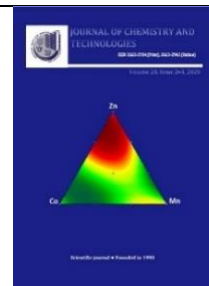
- recyclable visible light driven photocatalyst. *Synthetic Metals*, 254, 1–9.
- [10] Amulya, M. A. S., Nagaswarupa, H. P., Kumar, M.R.A., Ravikumar, C. R., Prashantha, S. C., Kusuma, K.B. (2020). Sonochemical synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications. *Applied Surface Science Advances*, 1, 100023.
- [11] Fadillah, G., Saleh, T. A., Wahyuningsih, S. (2019). Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NiO}$ electrodes. *Journal of Molecular Liquids*, 289, 111108.
- [12] Sokolsky, G. V., Zahornyi, M. N., Lobunets, T. F., Tyschenko, N. I., Shyrokov, A. V., Ragulya, A. V., Zudina, L. V. (2019). Photoelectrocatalytic degradation of amino-azodyes by titanium dioxide with surface states of Ti^{3+} . *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 130–140.
- [13] Ayodhya, D., Veerabhadram, G. (2019). Influence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets supported CuS coupled system with effect of pH on the catalytic activity of 4-NP reduction using NaBH_4 . *Chemistry of Flat Materials*, 14, 100088.
- [14] Abdullah, H., Kuo, D. H. (2019). Utilization of photocatalytic hydrogen evolved $(\text{Zn, Sn})(\text{O, S})$ nanoparticles to reduce 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 191–201.
- [15] Liao, G., Gong, Y., Zhong, L., Fang, J., Zhang, L., Xu, Z., Fang, B. (2019). Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for NaBH_4 -assisted nitrophenol reduction. *NanoResearch*, 1–30.
- [16] Kharisov, B. I., Dias, H. R., Kharisova, O. V. (2019). Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1234–1246.
- [17] Frolova, L. (2020). Photocatalytic activity of spinel ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.25 < x < 1$) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience*, 1–6.
- [18] Dey, C., De, D., Nandi, M., Goswami, M. M. (2020). A high performance recyclable magnetic CuFe_2O_4 nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122237.
- [19] Almessiere, M. A., Slimani, Y., Sertkol, M., Khan, F. A., Nawaz, M., Tombuloglu, H., Baykal, A. (2019). Ce–Nd Co-substituted nanospinel cobalt ferrites: an investigation of their structural, magnetic, optical, and apoptotic properties. *Ceramics International*, 45(13), 16147–16156.
- [20] Anke, S., Falk, T., Bendt, G., Sinev, I., Hävecker, M., Antoni, H., Cuenya, B. R. (2020). On the reversible deactivation of cobalt ferrite spinel nanoparticles applied in selective 2-propanol oxidation. *Journal of Catalysis*, 382, 57–68.
- [21] Padervand, M., Vossoughi, M., Yousefi, H., Salari, H., Gholami, M. R. (2014). An experimental and theoretical study on the structure and photoactivity of XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Mn, Fe, Ni, Co, and Zn}$) structures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(13), 2451–2461.
- [22] Anupama, A. V., Kumaran, V., Sahoo, B. (2019). Synthesis of highly magnetic Mn–Zn ferrite ($\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ceramic powder and its use in smart magnetorheological fluid. *Rheologica Acta*, 58(5), 273–280.
- [23] Melo, R. S., Banerjee, P., Franco, A. (2018). Hydrothermal synthesis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles: optical and magnetic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(17), 14657–14667.
- [24] Yazdi, S. T., Iranmanesh, P., Saeednia, S., & Mehran, M. (2019). Structural, optical and magnetic properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoferrites synthesized by a simple capping agent-free coprecipitation route. *Materials Science and Engineering: B*, 245, 55–62.
- [25] Frolova, L., Pivovarov, A., Butyrina, T. (2017). Synthesis of pigments in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*, 46(5), 356–361. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0073>
- [26] Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in $\text{Fe}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ System. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics*, 183, 213–220.
- [27] Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Ultrasound ferritization in $\text{Fe}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ system. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(2), 163–167.
- [28] Frolova, L. A., Derhachov, M. P. (2017). The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Spinel. *Nanoscale research letters*, 12(1), 505.
- [29] Frolova, L., Derimova, A., Butyrina, T. (2018). Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 1021–1023.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544. 653.2

SURFACE PROPERTIES OF LEAD (IV) OXIDE

Tatiana V. Luk'yanenko¹, Nikolai V. Nikolenko¹, Larisa V. Dmitrikova², Anna S. Maslak²,
Alexander B. Velichenko¹

¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine

²Dnipropetrovsk Medical Academy, Dnipro, Ukraine

Received 28 June 2020; accepted 16 July 2020, available online 4 November 2020

Abstract

The regularities of adsorption and oxidation of several aromatic and heterocyclic nitrogen- and oxygen-containing hydrocarbons from their aqueous solutions on lead (IV) oxide have been studied. Methods of chemical and molecular mechanics, as well as a correlation approach based on the comparison of adsorption equilibrium with the electronic properties of the adsorbate were used for evaluation. The energies of the occupied orbitals were used as parameters of the correlation between the electronic and adsorption properties of organic molecules. The marginally controlled adsorption mechanism is postulated to interpret the observed correlations for the specific adsorption of organic compounds on low-band PbO₂. As a result of the study, it was found that organic compounds adsorbed or oxidized to lead (IV) oxide are quite selective. The observed effects cannot be explained by differences in chemical composition or, for example, in the degree of hydrophilicity of the test compound. It is established that the regularities of adsorption, oxidation and structural transformations of organic surfactants of compounds on lead oxide can be explained from the same point of view on the basis of orbital interactions of their boundary orbitals. The possibility of gaining the total energy of a system with complete electron transfer from an organic molecule to a PbO₂ cluster model has been studied.

Keywords: adsorption; lead (IV) oxide; heterocyclic hydrocarbons; orbital interactions.

ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛЮМБУМ (IV) ОКСИДА

Тетяна В. Лук'яненко^{1*}, Микола В. Ніколенко¹,
Лариса В. Дмитрікова², Ганна С. Маслак², Олександр Б. Веліченко¹

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005 Україна

²ДЗ «Дніпропетровська медична академія», Дніпро, Україна

Анотація

Проведено дослідження закономірностей адсорбції та окиснення ряду ароматичних і гетероциклічних нітроген- і оксигеновмісних вуглеводнів з їх водних розчинів на плюмбум (IV) оксиді. Для оцінки були використані методи хімічної і молекулярної механіки, а також кореляційний підхід, що базується на співставленні адсорбційної рівноваги з електронними властивостями адсорбата. У якості параметрів кореляції між електронними та адсорбційними властивостями органічних молекул були використані енергії зайнятих орбіталей. Гранично-контрольований адсорбційний механізм постулюється для інтерпретації спостережуваних кореляцій для специфічної адсорбції органічних сполук на низькозонному PbO₂. У результаті дослідження було встановлено, що органічні сполуки адсорбуються або окиснюються на плюмбум (IV) оксиді досить вибірково. Ефекти, що спостерігались, не можна пояснити відмінностями в хімічному складі або, наприклад, у ступені гідрофільності досліджуваної сполуки. Встановлено, що закономірності адсорбції, окиснення і структурних перетворень органічних поверхнево-активних речовин на плюмбум (IV) оксиді можна пояснити з однієї точки зору, яка базується на орбітальних взаємодіях їх граничних орбіталей. Вивчено можливість виграшу сумарної енергії системи з повною передачею електронів від органічної молекули на модельний кластер PbO₂.

Ключові слова: адсорбція; плюмбум (IV) оксид; гетероциклічні вуглеводні; орбітальні взаємодії.

*Corresponding author: Tel.: +380677719250; e-mail address: tluk@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082023

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА СВИНЦА

Татьяна В. Лукьяненко^{1*}, Николай В. Николенко¹,
Лариса В. Дмитрикова², Анна С. Маслак², Александр Б. Величенко¹

¹ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина 8, г. Днепро, 49005, Украина

²ГУ «Днепропетровская медицинская академия», Днепро, Украина

Аннотация

Проведено исследование закономерностей адсорбции и окисления ряда ароматических и гетероциклических азот- и кислородсодержащих углеводородов из их водных растворов на диоксиде свинца. Для оценки были использованы методы химической и молекулярной механики, а также корреляционный подход, основанный на сопоставлении адсорбционного равновесия с электронными свойствами адсорбата. В качестве параметров корреляции между электронными и адсорбционными свойствами органических молекул были использованы энергии занятых орбиталей. Предельно контролируемый адсорбционный механизм постулируется для интерпретации наблюдаемых корреляций для специфической адсорбции органических соединений на низкокзонном PbO₂. В результате исследования было установлено, что органические соединения адсорбируются или окисляются на диоксиде свинца весьма избирательно. Наблюдаемые явления нельзя объяснить различиями в химическом составе или, например, в степени гидрофильности исследуемого соединения. Установлено, что закономерности адсорбции, окисления и структурных превращений органических поверхностно-активных веществ на диоксиде свинца можно объяснить с единой точки зрения, основанной на орбитальных взаимодействиях их предельных орбиталей. Изучена возможность выигрыша суммарной энергии системы с полной передачей электронов от органической молекулы на модельный кластер PbO₂.

Ключевые слова: адсорбция; диоксид свинца; гетероциклические углеводороды; орбитальные взаимодействия.

Вступ

У фізиці твердого тіла інтенсивно досліджуються поверхневі властивості напівпровідників [1–4]. Однак, як правило, розглядають процеси адсорбції з газової фази на вакуумованих зразках адсорбентів. У водних розчинах будуть насиченими всі поверхневі стани напівпровідників, а механізм адсорбції молекул адсорбатів може радикально змінитися. Дослідження адсорбції органічних сполук з водних розчинів на адсорбентах з напівпровідниковими властивостями, яким є і плюмбум (IV) оксид, викликає інтерес у зв'язку із застосуванням вказаних матеріалів як каталізаторів окиснення, анодних матеріалів, у хімічних джерелах струму та ін. [5–12].

Плюмбум (IV) оксид широко використовується як активна маса малозношуваних анодів. Має металеву електропровідність і характеризується відносно високою електрокаталітичною активністю при окисненні багатьох органічних речовин. Тому цікавість викликає саме питання адсорбції та окиснення полярних органічних сполук. Адсорбція полярних органічних сполук на плюмбум (IV) оксиді раніше вивчалась авторами [13–15]. Було встановлено, що 1-нафтіламін, бензидін і о,о'-диметоксибензидін необоротно і майже повністю адсорбуються з водних розчинів, піддаючись при цьому хімічним

перетворенням. Також досліджено перебіг хімічних реакцій для ряду ароматичних амінів, спиртів і кислот. У той же час було доведено, що адсорбція бензальдегіда і ацетофенона навпаки, здійснюється без хімічного розкладання, оборотна і відносно слабка (навіть у насичених розчинах повне заповнення оксидної поверхні не досягається). За допомогою авторів [13–14] встановлена можливість адсорбції без окиснення на плюмбум (IV) оксиді пропанола, гексанола і ацетат-іонів. На жаль, характер адсорбційних центрів плюмбум (IV) оксиду залишається неясним. Також не з'ясовані причини селективного окиснення на ньому тих або інших органічних сполук.

Прийнято вважати, що процес окиснення на поверхні твердих фаз повинен супроводжуватися обов'язковою стадією хімічної адсорбції. Продукти окиснення можуть залишатися на поверхні оксиду або десорбуватися у розчин. Вибірковість як хімічної адсорбції, так і окиснювальних взаємодій учасників гетерогенних процесів, на нашу думку, найбільш зручно передбачати на основі порівняння електронної структури твердих реагентів і окиснених органічних сполук. Оскільки саме орбітальна симетрія, ступінь орбітального перекриття, енергія молекулярної орбіталі та електронна густина є загальними параметрами, що визначають результат хімічної взаємодії. Для оцінки

можуть бути використані методи хімічної і молекулярної механіки, а також кореляційний підхід, що базується на співставленні адсорбційної рівноваги з електронними властивостями адсорбата. Можна використовувати два підходи при розгляданні конкретної адсорбції: адсорбція з контролем заряду, коли взаємодія визначається атомними зарядами адсорбата і адсорбенту; а також гранично-контрольована адсорбція, коли граничні орбітальні енергії адсорбату і адсорбенту близькі один до одного. Наприклад теорія збурень застосовувалась для опису питомої адсорбції на твердій поверхні у ряді досліджень [16–21].

У наш час достовірно відомо, що зарядово-контрольована адсорбція характерна для широкозонних полярних адсорбентів. Адсорбція полярних органічних сполук на цих адсорбентах визначається стеричною доступністю і величинами найбільших ефективних зарядів на атомах, що беруть участь у формуванні зовнішніх водневих або координаційних зв'язків. Орбітально-контрольована адсорбція характерна для вузькозонних адсорбентів [16]. Адсорбція органічних сполук на таких адсорбентах контролюється перекриванням граничних орбіталей.

Метою даної роботи є дослідження адсорбції та окиснення ряду ароматичних і гетероциклічних нітроген- і оксигеновмісних вуглеводнів з їх водних розчинів на плюмбум (IV) оксиді за статичних умов.

Експериментальна частина

В експериментах використовували ароматичні та гетероциклічні вуглеводні з різними полярними функціональними групами. Їх вибір як модельних адсорбатів пояснюється можливістю використання спектрофотометричного методу визначення їх концентрацій. Перед використанням органічні сполуки піддавали додатковому очищенню шляхом перегонки або повторної перекристалізації. Водні розчини органічних сполук готували шляхом послідовного розведення. Як фоновий електроліт для забезпечення постійної іонної сили застосовували 0.1 М розчини KCl марок «ч.д.а».

Адсорбцію органічних сполук вивчено в статичних умовах. Наважку плюмбум (IV) оксиду в кількості 1.00 г вводили в точно виміряний (20.0 мл) об'єм розчину відомої концентрації ($1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л) органічної сполуки, щільно закривали і витримували

протягом години при безперервному струшуванні. Потім розчини відокремлювали від осаду центрифугуванням і по зміні концентрації розчинів розраховували величину адсорбції:

$$G = (c_0 - c_p) \frac{V}{m}$$

де G – величина адсорбції; C_0 – початкова концентрація адсорбата; C_p – рівноважна концентрація адсорбата; V – об'єм розчину; m – маса адсорбенту.

Адсорбційну сталу ізотерми Генрі вираховували як відношення величини адсорбції до концентрації органічної речовини після контакту з плюмбум (IV) оксидом.

Концентрації розчинів визначали спектрофотометричним методом з використанням спектрофотометрів СФ-46 і Specord M40 при довжинах хвиль, що відповідають максимуму довгоохвильової полоси поглинання. Методом «холостого досліду» було розглянуто можливість випаровування легколетких органічних речовин з водних розчинів у процесі адсорбційних вимірювань. Всі вимірювання виконані за кімнатної температури 20 ± 2 °С.

Відтворюваність адсорбційних вимірювань була перевірена паралельними експериментами. Стандартне відхилення для адсорбційних вимірювань не перевищувало 0.25 мкмоль/г.

Квантово-хімічні розрахунки проводилися за допомогою напівемпіричних методів Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO), застосовуючи пакет комп'ютерних програм Molecular Orbital Package (MOPAC), розроблений Дьюаром [22–24].

Рентген-фотоелектронний спектр оксидів був отриманий за допомогою спектрометра Physical Electronics ESCA System 5500 з алюмінієвим монохроматичним джерелом рентгенівського випромінювання 1486.6 eV.

Для оцінки енергій молекулярних орбіталей органічних сполук застосовували вертикальні потенціали іонізації, які визначали методом ультрафіолетової (УФ)-фотоелектронної спектроскопії.

Результати та їх обговорення

Енергії зайнятих орбіталей були використані в якості параметрів кореляції між електронними і адсорбційними властивостями органічних молекул. Гранично-контрольований адсорбційний механізм постулюється для інтерпретації

спостережуваних кореляцій для специфічної адсорбції органічних сполук на низькозонному PbO_2 .

Методами MNDO і PM3 вивчена можливість виграшу у загальній енергії системи при повному перенесенні електронів з органічної молекули на модельний кластер PbO_2 . Показано, що закономірності адсорбції і окиснення органічних сполук на плумбум (IV) оксиді можна пояснити з єдиної точки зору на основі орбітальних взаємодій їх граничних орбіталей.

В результаті дослідження було встановлено, що органічні сполуки адсорбуються або окиснюються на плумбум (IV) оксиді досить вибірково. Ефекти, що спостерігались, не можна пояснити відмінностями в хімічному складі або, наприклад, у ступені гідрофільності досліджуваної сполуки. У зв'язку з гіпотезою про орбітальний контроль таких процесів, отримані дані ми порівнювали з першими вертикальними потенціалами досліджуваної органічної речовини (рис. 1).

Встановлено, що речовини з $I_V < 8.8$ еВ окиснювались плумбум (IV) оксидом.

Продукти розкладання бензоїдину і 1-нафтиламіну не поглинали в ультрафіолетових і видимих променях, що може свідчити про їх повне вилучення з розчину. Для таких сполук як N,N-диметиланілін, дифеніламін, М-толуїдин, індол, анілін і 1-нафтол спостерігаються якісні зміни електронних спектрів поглинання розчинів після контакту з плумбум (IV) оксидом.

Адсорбція на PbO_2 або окиснювальна реакція для органічних сполук з $I_V \geq 9$ еВ в експериментальних умовах нами не встановлена.

Сполуки з $I_V = 8.2-9$ еВ адсорбуються на PbO_2 антибатно значенням їх іонізаційних потенціалів: адсорбційні константи Генрі закономірно зменшуються з ростом потенціалу іонізації. Продовження кривої залежності $k(I_V)$ до потенціалу 7 еВ дає значення сталої Генрі $0.1 \text{ дм}^3/\text{г}$, що всього у 4 рази більше, ніж знайдено для 2,8-діметилохіноліну (сполуки з найменшим іонізаційним потенціалом, яка адсорбується на PbO_2 без окиснення у даних експериментальних умовах).

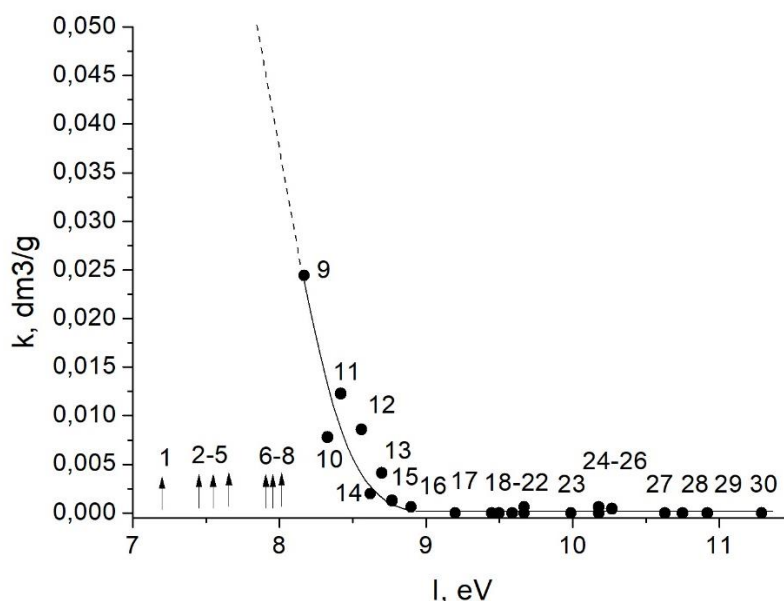


Fig. 1. Comparison of adsorption values of organic compounds on PbO_2 with the first vertical ionization potentials of their molecules: benzidine (1); 1-naphthylamine (2); N, N-diethylaniline (3); diphenylamine (4); m-toluidine (5); indole (6); aniline (7); α -naphthol (8); 2,8-dimethylquinoline (9); p-cresol (10); anisole (11); resorcinol (12); quinoline (13); phenol (14); pyrogallol (15); 2,6-lutidine (16); a-picoline (17); benzamide (18); g-picoline (19); benzoic acid (20); pyridine (21); benzaldehyde (22); nitrobenzene (23); p-nitrobenzoic acid (24); 2,4-dinitrotoluene (25); p-nitrobenzaldehyde (26); 1,3-dinitrobenzene (27); 3,5-dinitrobenzoic acid (28); acrylonitrile (29); nitromethane (30)

Рис. 1. Порівняння значень адсорбційних констант органічних сполук на PbO_2 з першими вертикальними потенціалами іонізації їх молекул: бензидин (1); 1-нафтиламін (2); N,N-диетиланілін (3); дифеніламін (4); м-толуїдин (5); індол (6); анілін (7); α -нафтол (8); 2,8-диметилхінолін (9); п-крезол (10); анізол (11); резорцин (12); хінолін (13); фенол (14); пірогалол (15); 2,6-лутидин (16); а-піколін (17); бензамід (18); g-піколін (19); бензойна кислота (20); піридин (21); бензальдегід (22); нітробензол (23); п-нітробензойна кислота (24); 2,4-динітротолуол (25); п-нітробензальдегід (26); 1,3-динітробензол (27); 3,5-динітробензойна кислота (28); акрилонітрил (29); нітрометан (30)

Для пояснення отриманої залежності $k(\text{IV})$ розглянемо електронну структуру плумбум (IV) оксиду, використовуючи для наочності загальну схему взаємодії орбіталей центрального атома Плумбуму з орбіталями октаедрично розташованих атомів, що представлена на рис. 2.

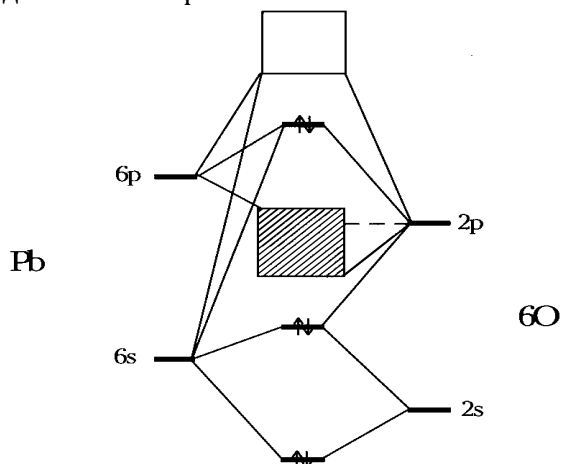


Fig. 2. Schematic diagram of electronic levels of lead dioxide

Рис. 2. Принципова схема електронних рівнів плумбум (IV) оксиду

За цією схемою можна виділити три заповнені зони: $\text{Pb}6p + \text{O}2p$, $\text{Pb}6s + \text{O}2p$, $\text{Pb}6s + \text{O}2s$. Хоча формально атом плумбуму в ступені окиснення +4 має орбітальне наповнення $6s^0 6p^0$, рівень вищої заповненої молекулярної орбіталі (ВЗМО) має переважно $\text{Pb}6p + \text{O}2p$ характер і є σ -зв'язком між атомами Плумбуму і Оксигену. Нижче ВЗМО є $\text{O}2p$ - і $\text{O}2s$ -зони, верхня частина яких представлена незв'язаними рівнями $\text{O}2p(n)$. Ці орбіталі характерні для поверхневих станів оксиду, в той час як рівні ВЗМО є менш доступними для адсорбційної взаємодії (амплітуда орбіталі $\text{Pb}6p + \text{O}2p$ на поверхневих атомах оксиду набагато менша, ніж у $\text{O}2p(n)$ -орбіталей). Вакантні електронні рівні, утворюючи в кристалі PbO_2 широку зону провідності, мають $\text{Pb}6s, 6p, 6d$ -характер з невеликою часткою $\text{O}2p$ -рівнів. Рівень нижньої вільної молекулярної орбіталі (НВМО) представлений розпушуючою σ^* -орбіталлю зв'язків $\text{Pb}-\text{O}$.

Для підтвердження цієї схеми ми досліджували електронну структуру плумбум (IV) оксиду, провівши квантово-хімічні розрахунки його молекулярної моделі за методом MNDO. Відповідно до кристалографічних даних, координаційне число іонів плумбуму в PbO_2 дорівнює 6, а іонів оксигену – 3. Якщо імітувати поверхневі групи $\equiv\text{PbOH}$ у формі $\text{PbO}_5(\text{OH})^{7-}$ або $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$,

то координаційні числа атомів оксигену не перевищують 2. Тому ми використовували більш складну модель $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$, в якій центральний іон Плумбуму оточений шістьма атомами Оксигену з координаційними числами 3 (рис. 3).

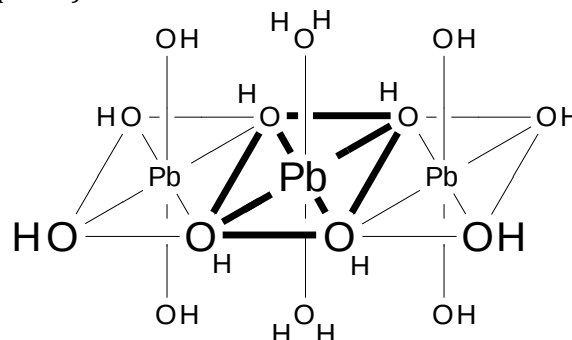


Fig. 3. Model $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$

Рис. 3. Модель $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$

Введення у кластерну модель молекул води дозволило знизити загальний заряд системи до нуля, що зручно для аналізу зарядових і орбітальних взаємодій кластера з «адсорбатом». Як реакційний центр молекулярної моделі розглядали OH -групи, що розташовані на центральному іоні Плумбуму. Після повної оптимізації геометричних розмірів кластеру за методом MNDO за умови максимальної симетрії кластера є довжина зв'язків $\text{Pb}-\text{O}$ склала 0.220 нм (для порівняння, у кластері $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ $R_{\text{Pb}-\text{O}} = 0.213$ нм, у $\text{Pb}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ – 0.236 нм). Обчислені величини енергій граничних орбіталей кластера $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ склали –5.67 еВ для НВМО і –9.91 еВ для ВЗМО.

Згідно з розрахунками, ефективний заряд атомів Оксигену в кластері дорівнює (у одиницях заряду електрона) –0.381, а атома Плумбуму – 0.925. За даними автора [18], який розрахував ефективні заряди атомів PbO_2 на основі експериментальних даних про хімічний зсув енергії зв'язку в рентгеноелектронному спектрі оксиду, ефективний заряд атома Плумбуму дорівнює 0.93, а атома Оксигену – –0.46. Слід враховувати, що для поверхневих OH -груп величина заряду атомів Оксигену знижується. Таким чином, можна припустити, що модель $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ повинна досить добре імітувати зарядові взаємодії на поверхні плумбум (IV) оксиду.

З метою експериментального дослідження структури електронної будови плумбум (IV) оксиду досліджено його рентген-фотоелектронні спектри [18]. На рис. 4 представлена валентна область спектра PbO_2 , в якій спостерігаються дві окремі смуги емісії

електронів із середньою енергією зв'язку 3 і 9 еВ, нижче рівня Фермі оксиду.

За розрахунками перша смуга може бути описана як результат видалення електронів з $Pb6p + O2p$ и $O2p(n)$ -рівнів. Очевидно, і виражене плече на смузі фотоемісії при $4 \div 5$ еВ підтверджує цей висновок, оскільки

розглянуті електронні рівні мають різний перетин фотоіонізації. Щодо вакуумного рівня енергії зв'язку $Pb6p + O2p$ и $O2p(n)$ -орбіталей, в умовах газової фази її значення складають відповідно $9 \div 10 \div 11$ еВ, тоді як, відповідно до [25], різниця між енергією зв'язку в газі і твердій фазі PbO_2 є 5,9 еВ.

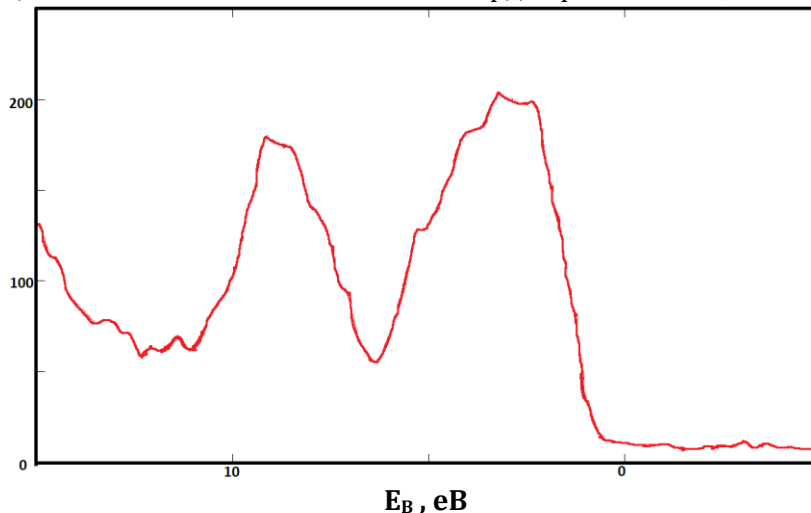


Fig. 4. The valence region of the X-ray photoelectron spectrum of PbO_2
Рис. 4. Валентна область рентгенівського фотоелектронного спектра PbO_2

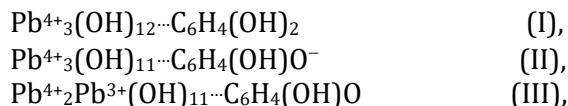
Дослідження електронних спектрів, що характеризують поверхню плумбум (IV) оксиду показали, що найдовша хвиля поглинання знаходиться при 15000 cm^{-1} (~ 1.9 еВ). Тому умовна енергія $\varepsilon_{\text{НВМО}}^*$ PbO_2 складає приблизно 7 еВ. Відносно низьке розташування рівня НВМО оксиду сприяє його взаємодії з зайнятими МО молекул адсорбатів. При цьому можлива повна передача електронів, що призводить до окиснення адсорбованих молекул.

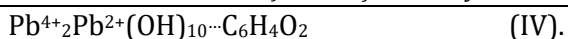
Таким чином, закономірності процесів адсорбції поверхнево-активних речовин на PbO_2 у розчинах різного складу можна пояснити згідно з теоретичними та експериментальними дослідженнями наступним чином:

- адсорбція та окиснення на плумбум (IV) оксиді органічних поверхнево-активних сполук з $I_v < 9$ еВ може бути пов'язане із взаємодією їх ВЗМО з σ^* -орбіталами оксиду;
- адсорбція органічних поверхнево-активних молекул шляхом взаємодії їх нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) з окупованими електронними рівнями оксиду не представляється можливою через недоступність σ -орбіталі останнього і відносно низьке розташування $O2p(n)$ -рівнів.

З метою теоретичного дослідження можливості орбітальної взаємодії з повною передачею електрона від адсорбованої

молекули до поверхні адсорбента методами MNDO розраховані міжмолекулярні комплекси кластеру плумбум (IV) оксиду з гідрохіноном і продукт його окиснення. За експериментальними даними гідрохінон, молекули якого характеризуються іонізаційним потенціалом 8.2 еВ, відносно швидко окиснюється плумбум (IV) оксидом. Можливість окиснення гідрохінона в рамках теорії вакантних молекулярних орбіталей можна пояснити відносно близьким розташуванням рівнів граничних орбіталей його молекул і оксиду. Повний теоретичний розрахунок процесу переносу електронів і перетворення структури молекули досить трудомісткий і вимагає великої кількості обчислювальних робіт. Як правило, для великих систем розраховують лише окремі області поверхні потенційної енергії хімічної реакції. Ми розраховували ряд кінцевих станів системи, без визначення структури перехідних комплексів і енергій активації окремих етапів адсорбції та окиснення. Метою розрахунків було підтвердження гіпотези про можливість виграшу сумарної енергії системи з повною передачею електронів від органічної молекули до кластера. Досліджено наступні молекулярні комплекси:





На рис. 5 наведено результати розрахунку ентальпії утворення міжмолекулярних комплексів в залежності від відстані між центральним атомом кластера і атомом Оксигена в гідрокіноні.

Встановлено, що іон OH^- найбільш тривко тримається поблизу від катіона плюмбуму (IV). Однак, приєднання до нього іону Гідрогену, який відбувається, наприклад, при протонізації поверхневих PbOH -груп у водних розчинах, різко змінює форму кривої потенційної енергії, оскільки утворена молекула води тримається значно слабкіше: мінімальна на кривій $\Delta H(R)$ і складає тільки 3 ккал/моль. Як відомо, метод MNDO може некоректно описати структури та рівноваги комплексів з водневими зв'язками. У цьому випадку рекомендується використовувати модифікації цього метода AM1 і PM3, в яких здійснюється необхідна корекція розрахункових формул. Проведені розрахунки методом PM3 показали, що молекула води також досить слабо взаємодіє з кластером: мінімум на кривій $\Delta H(R)$ складає 4.5 ккал/моль. Факт низької міцності з'єднання молекули води з кластером стає зрозумілим при розгляді орбітальних взаємодій між H_2O і кластером.

Енергія граничних орбіталей молекул води і кластера дуже різні, і тому міцність їх з'єднання визначається тільки зарядом зчеплення.

Взаємодія аніону гідрокінону із центральним іоном кластеру – Плюмбумом (структура (II)) визначається більш широким мінімумом на потенціальній кривій 2 (рис. 5) із приростом енергії у 11.6 ккал/моль. Коли електрон передається від аніону до кластера, два непарних електрона з'являються на граничній орбіталі системи. Формально ця система може бути описана структурою (III), в якій з'являються тривалентні іони плюмбуму. Розрахунки свідчать про можливість виграшу енергії системи у разі розпаровування електронів, але на кривій 3 (рис. 5) $\Delta H(R)$ немає мінімуму, що вказує на нестабільність структури (III). Передача другого електрона і формування двовалентного іону Плюмбуму була змодельована структурою (IV), в якій радикал гідрокінона перетворюється на молекулу хінона. Реорганізація гідрокінона в хінон не вимагає багато енергії через близькість їх структур. Встановлено, що хінон

не може залишатися в кластері, тому що немає мінімуму на потенційній кривій.

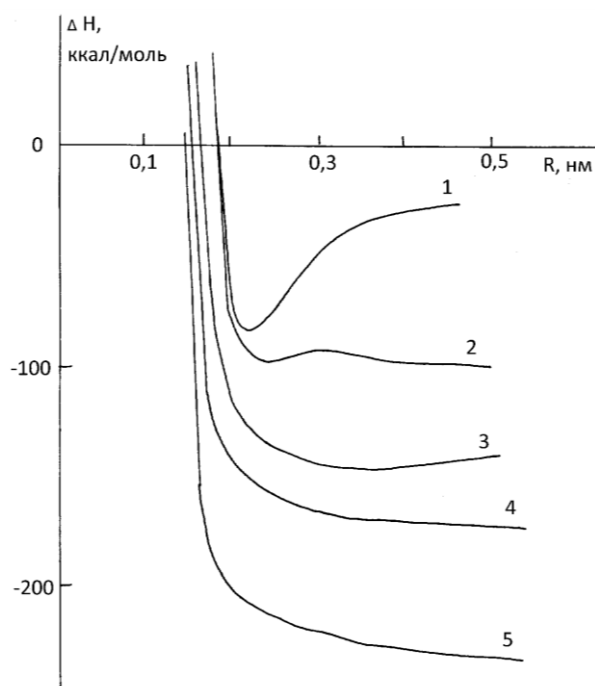


Fig. 5. Dependence of the enthalpy of formation of a molecular model on the interatomic distance along the Z axis between the Central Pb atom in the cluster $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11}$ and the reacting particle: $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{OH}^-$ (1); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{12} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$ (3); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{3+}(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ (4); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{2+}(\text{OH})_{10} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (5)

Рис. 5. Залежність ентальпії утворення молекулярної моделі від міжатомної відстані вдовж осі Z між центральним атомом Pb у кластері $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11}$ і реагуючої частинки: $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{OH}^-$ (1); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{12} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$ (3); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{3+}(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ (4); $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{2+}(\text{OH})_{10} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (5)

Припускаючи, що в реальних умовах молекули хінону і радикальні гідрокіноїдні частинки також слабо тримаються на поверхні плюмбум (IV) оксиду, повинні спостерігатися процеси їх виділення в об'ємі розчину. Цей висновок добре відповідає експериментальним даним, згідно з якими при адсорбції гідрокінона в розчині накопичуються продукти його окиснення.

Слід зазначити, що в розрахунках не враховували реорганізацію кластера, яка повинна відбуватися через появу в його складі двовалентного Плюмбуму. Як відомо, іони Pb^{2+} в оксидах PbO і Pb_3O_4 мають координаційні числа, відповідно, 4 і 3 та структури тригональної і тетрагональної пірамід. Моделювання зсуву центрального іона Плюмбуму в кластері по осі Z показало, що система при цьому переходить у новий стан з виграшем в енергії. Мінімум на потенційній

кривій досягається при зміщенні іона Pb^{2+} на 0.087 нм.

Таким чином, модельні розрахунки вказали на можливість виграшу енергії у системі при переході електрона від органічної молекули до плумбум (IV) оксиду. Цей висновок відповідає експериментальним даним про окиснення при адсорбції на PbO_2 сполук із потенціалами іонізації меншими за 8.2. На закінчення ми відзначимо, що з термодинамічної точки зору приріст в енергії хімічної трансформації в адсорбційній системі може бути представлена як сума ряду компонентів:

$$\Delta G_{\text{експ}} = \Delta G_{\text{іст}} - \Delta G_{\text{реорг.ОВ}} - \Delta G_{\text{реорг.}PbO_2},$$

де $\Delta G_{\text{експ}}$ – експериментально спостережуваний приріст енергії хемосорбції;

$\Delta G_{\text{іст}}$ – «істинна» вільна енергія взаємодії адсорбенту з адсорбатом;

$\Delta G_{\text{реорг.ОВ}}$, $\Delta G_{\text{реорг.}PbO_2}$ – енергії реорганізації електронних структур, відповідно органічної молекули і плумбум (IV) оксиду.

Енергія реорганізації визначається структурою молекули, яка адсорбується, та реакційних центрів поверхні адсорбенту. Наприклад, при видаленні двох електронів з молекули гідрокінону, відновлення бензолу у складі хіноїдної структури не вимагає значного руху атомів молекули, оскільки достатньо відокремити іони Гідрогену і незначно змінити між'ядерні відстані для досягнення рівноважної структури молекули хінону. Окиснення молекули, наприклад, фенолу, навпаки, має вимагати значних енергетичних витрат на реорганізацію її структури, бо хіноїдна структура не формується, а окиснення ОН-групи до –СОН вимагає «визволення» атома Карбону з бензольного кільця.

Аналогічна ситуація також складається і для адсорбенту. Катіони Плумбуму в оксиді, беручи електрони і змінюючи ступінь окиснення, а також і власні розміри (радіус Pb^{4+} складає 0.076, а Pb^{2+} – 0.126 нм), викликають збурення з боку свого оточення, оскільки у своїй новій структурі стан рівноваги кристалічної комірки повинен відрізнятися. Оскільки плумбум (IV) оксид має відносно добру електропровідність, електрон може передаватися до сусідніх катіонів, що призведе до реорганізації оксиду не в точці контакту з молекулою адсорбата, але на його «периферії», де енергетична вартість реорганізації менша. На багатьох прикладах адсорбції молекул з газової фази переконливо

доведено реконструкцію адсорбційної поверхні через адсорбенти.

Висновки

Таким чином, значення енергії незайнятих і зайнятих орбіталей адсорбата та адсорбенту корисні для прогнозування їх адсорбційної здатності.

Орбітально-керований адсорбційний механізм пояснює всі набори спостережуваних кореляцій щодо окиснення та специфічної адсорбції органічних сполук на PbO_2

Bibliography

- [1] Electrodeposition of PbO_2 - ZrO_2 composite materials / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44, № 11. – P. 1251–1256.
- [2] SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO_2 films / R. Amadelli, L. Armelao, E. Tondello [et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 142, № 1. – P. 200–203.
- [3] Electrodeposition of composite PbO_2 - TiO_2 materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / V. Knysh, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21, № 2. – P. 537–544.
- [4] Amadelli R. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes / R. Amadelli, A. Velichenko // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2001. – Vol. 66, № 11–12. – P. 834–845.
- [5] Danilov F. I. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction / F. I. Danilov, A. B. Velichenko // Electrochimica Acta. – 1993. – Vol. 38, № 2–3. – P. 437–440.
- [6] ORR electrocatalysis on Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} -doped manganese(IV) oxides / G. Sokolsky, L. Zudina, E. Boldyrev [et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, № 4. – P. 1097–1102.
- [7] Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review / R. Vargas, C. Borrás, D. Mendez [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – P. 875–893.
- [8] Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review / M. Krishna, E. J. Fraser, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // J. Energy Storage. – 2018. – Vol. 15. – P. 69–90.
- [9] Fabrication of Ga_2O_3 - PbO_2 electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes / H. Du, G. Duan, N. Vang [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2018. – Vol. 22, № 12. – P. 3799–3806.
- [10] Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode / J. Pereyra, M. V. Martinez, C. Barbero [et al.] // J. Compos. Sci. – 2019. – Vol. 3. – P. 1–14.
- [11] Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2 - SnO_2 anodes prepared by sol-gel process / I. Pouladvand, S. K. Asl, M. G. Hoseini, M. Rezvani // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2019. – Vol. 89. – P. 553–561.
- [12] Li X. Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO_2

- electrode / X. Li, H. Xu, W. Yan // *J. Alloy Compd.* – 2017. – Vol. 718. – P. 386–395.
- [13] Nechayev, Y. A. An adsorption mechanism for supergene gold accumulation / Y. A. Nechayev, N. V. Nikolenko // *Geochemistry International.* – 1988. – Vol. 25, № 11. – P. 52–56.
- [14] Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced / J. Plaickner, Eu. Speiser, S. Chandola [et al.] // *Raman spectroscopy.* – 2020. – Vol. 51, №5. – P. 794–788.
- [15] Lee, E. M. Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects / E. M. Lee, L. K. Koopal // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1996. – Vol. 177, №2. – P. 489–478.
- [16] Nikolenko N. V. The surface properties of calcite: An adsorption model with orbital control / N. V. Nikolenko // *Adsorption Science and Technology.* – 2001. – Vol. 19, № 3. – P. 237–244.
- [17] Nikolenko N. V. Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite / N. V. Nikolenko, E. E. Esajenko // *Adsorption Science and Technology.* – 2005. – Vol. 23, № 7. – P. 543–553.
- [18] Quantum size effects in the reflection of slow electrons from thin films / R. L. Park, B. T. Jonker, H. Iwasaki, Q.-G. Zhu // *Applications of Surface Science.* – 1985. – Vol. 22–23. – P. 1–13.
- [19] Difference in adsorption properties of Fe(III), Mo(VI) oxides and Fe(III) molybdate as a cause of high selectivity of methanol oxidation on iron molybdate catalyst / N. V. Nikolenko, Yu. V. Kalashnikov, A. O. Kostyniuk [et al.] // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – № 3. – P. 35–45.
- [20] Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory / K. Amakawa, Yu. Wang, J. Kroehnert [et al.] // *Molecular Catalysis.* – 2019. – Vol. 478. – P. 110–118.
- [21] Kinetics of 1-dodecanethiol Desulfurization by Reactive Adsorption on MgO/dolomite / S. Constantin, M. Bombos, R. Doukeh [et al.] // *Revista de Chimie.* – 2018. – Vol. 12, № 69. – P. 3439–3444.
- [22] AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model / M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 3902–3909.
- [23] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method / J. J. Stewart // *J. Computational Chem.* – 1989. – V. 10, № 2. – P. 209–220.
- [24] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications / J. J. Stewart // *J. Computational Chem.* – 1989. – V. 10, № 2. – P. 221–264.
- [25] Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO-TiO₂ with optimized surface functional groups / Yu. Sun, Ya. He, B. Tang [et al.] // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 8. – P. 32002–31996.
- [3] Knysh, V., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Amadelli, R., Velichenko, A. (2017). Electrodeposition of composite PbO₂-TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2), 537–544. doi:10.1007/s10008-016-3394-1
- [4] Amadelli, R., Velichenko, A. (2001). Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. *J. of the Serbian Chem. Society*, 66(11-12), 835–845. doi: 10.2298/jsc0112835a
- [5] Danilov, F. I., Velichenko, A. B. (1993). Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction. *Electrochim. Acta*, 38(2-3), 437–440. doi: 10.1016/0013-4686(93)85162-R
- [6] Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., Kiporenko, O. Ya. (2018). ORR electrocatalysis on Cr³⁺, Fe²⁺, Co²⁺-doped manganese(IV) oxides. *Acta Phys. Polonica A*, 133(4), 1097–1102. doi:10.12693/APhysPolA.133.1097
- [7] Vargas, R., Borrás, C., Méndez, D., Mostany, J., Scharifker, B. R. (2016). Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review. *J. Solid State Electrochem.*, 20, 875–893. doi:10.1007/s10008-015-2984-7
- [8] Krishna, M., Fraser, E. J., Wills, R. G. A., Walsh, F. C. (2018). Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *J. Energy Storage*, 15, 69–90. doi: 10.1016/j.est.2017.10.020
- [9] Du, H., Duan, G., Vang, N., Liu, J., Tang, Y., Pang, R., Chen, Y., Wan, P. (2018). Fabrication of Ga₂O₃-PbO₂ electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes. *J. Solid State Electrochem.*, 22(12), 3799–3806. doi: 10.1007/s10008-018-4082-0
- [10] Pereyra, J., Martínez, M. V., Barbero, C., Bruno, M., Acevedo, D. (2019). Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode. *J. Compos. Sci.*, 3, 1–14. doi: 10.3390/jcs3010014
- [11] Pouladvand, I., Asl, S. K., Hoseini, M. G., Rezvani, M. (2019). Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂-SnO₂ anodes prepared by sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 89, 553–561. doi: 10.1007/s10971-018-4887-4
- [12] Li, X., Xu, H., Yan W. (2017). Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO₂ electrode. *J. Alloy Compd.*, 718, 386–395. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.147
- [13] Nechayev, Y. A., Nikolenko, N. V. (1988) An adsorption mechanism for supergene gold accumulation. *Geochem. Internat.*, 25(11), 52–56.
- [14] Plaickner, J., Speiser, Eu., Chandola S., Esser, N., Singh Dh. (2020) Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced. *Raman spectroscopy*, 51(5), 788–794. doi: 10.1002/jrs.5843
- [15] Lee, E. M., Koopal L. K. (1996). Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects. *J. Coll. and Interf. Science*, 177(2), 478–489. doi: 10.1006/jcis.1996.0061
- [16] Nikolenko, N. V. (2001) The surface properties of calcite: An adsorption model with orbital control. *Ads. Science and Techn.*, 19(3), 237–244. doi: 10.1260/0263617011494123
- [17] Nikolenko, N. V., Esajenko, E. E. (2005). Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite. *Ads.*

References

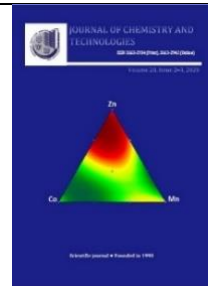
- Science and Techn.*, 23(7), 543–553. doi: [10.1260/026361705775212466](https://doi.org/10.1260/026361705775212466)
- [18] Park, R. L., Jonker, B. T., Iwasaki, H., Zhu Q.-G. (1985). Quantum size effects in the reflection of slow electrons from thin films. *Appl. Surf. Science*, 22–23, 1–13. doi: [10.1016/0378-5963\(85\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90031-5)
- [19] Nikolenko, N. V., Kalashnikov, Yu. V., Kostyniuk, A. O., Poloz, A. Yu., Aksenenko E. V. (2019). Difference in adsorption properties of Fe(III), Mo(VI) oxides and Fe(III) molybdate as a cause of high selectivity of methanol oxidation on iron molybdate catalyst. *Vopr. Khimii i Khim. Tekhn.*, 3, 35–45. doi: [10.32434/0321-4095-2019-124-3-35-45](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-35-45)
- [20] Amakawa, K., Wang, Yu., Kroehnert, J., Schlögl, R., Trunschke, A. (2019). Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory. *Mol. Catalysis*, 478, 110–118. doi: [10.1016/j.mcat.2019.110580](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110580)
- [21] Constantin, S., Bombos, M., Doukeh, R., Vasilevici, G., Matei, V. (2018). Kinetics of 1-dodecanethiol Desulfurization by Reactive Adsorption on MgO/dolomite. *Revista de Chimie*, 69(12), 3439–3444. doi: [10.37358/RC.18.12.6765](https://doi.org/10.37358/RC.18.12.6765)
- [22] Dewar, M. J., Ziegler, E. G., Healy, E. F., Stewart J. J. P. (1985). AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(13), 3902–3909. doi: [10.1021/ja00299a024](https://doi.org/10.1021/ja00299a024)
- [23] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method. *J. Computational Chem.*, 10(2), 209–220. doi: [10.1002/jcc.540100208](https://doi.org/10.1002/jcc.540100208)
- [24] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications. *J. Computational Chem.*, 10(2), 221–264. doi: [10.1002/jcc.540100209](https://doi.org/10.1002/jcc.540100209)
- [25] Sun, Yu., He, Ya., Tang, B., Wu, Zh., Tao, Ch., Ban, J., Jiang, L., Sun, X. (2016). Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO-TiO₂ with optimized surface functional groups. *RSC Advances*, 8(56), 31996–32002 doi: [10.1039/C8RA05345F](https://doi.org/10.1039/C8RA05345F)



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.6.018.4

ALKALINE ELECTROLYTE ELECTRODEPOSITION OF Pb-Sn(TiO_x) ALLOY

Katerina A. Plyasovskaya¹, Oleg B. Girin², Viktor F. Vargalyuk¹

¹Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine

²Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 3 October 2020; accepted 22 October 2020; available online 12 November 2020

Annotation

In this work, the production of thermal and electrolytic triple alloy Pb-Sn (TiO_x) is investigated and some properties of the obtained material are considered. Conclusions are made on the advantage of the electrolytic method in comparison with the thermal one. An alkaline tin and lead electrolyte containing potassium metatitanate has been developed. According to the criteria of the maximum content of titanium, dissipative power and surface quality, its optimal composition is determined: KOH – 100–150 g/l, SnCl₂ – 16 g/l, (CH₃COO)₂Pb – 75 g/l, K₂TiO₃ – 0.2 g/l, glycerol – 50–60 g/l. The optimal conditions for electrolysis are a temperature of 20–30 °C, current density $i_k = 20$ mA/cm²; the ratio of the cathode and anode surfaces is not less than 1 : 2. The passivated coatings photocatalytic activity research results together with their anti-corrosion tests data and surface morphology analysis confirmed their high quality. The obtained alloy can be used as a corrosion-resistant coating, as a substrate for photo- and electroactive electrodes based on valve metal oxides, etc.

Keywords: K₂TiO₃; Pb-Sn alloy; electrolysis mode; electrodeposition; PbO₂; SnO₂.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВУ Pb-Sn(TiO_x) З ЛУЖНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Катерина А. Плясовська¹, Олег Б. Гірін², Віктор Ф. Варгалюк¹

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

Анотація

У даній роботі досліджено отримання термічного та електролітичного потрійного сплаву Pb-Sn(TiO_x) та розглянуті деякі властивості отриманого матеріалу. Зроблено висновки щодо переваги електролітичного методу у порівнянні з термічним. Розроблений лужний електроліт луження-свинцювання, що містить калію метатитанат. За критеріями максимального вмісту титану, розсіювальної здатності та якості поверхні визначений його оптимальний склад: KOH – 100–150 г/л, SnCl₂ – 16 г/л, (CH₃COO)₂Pb – 75 г/л, K₂TiO₃ – 0.2 г/л, гліцерол – 50–60 г/л. Оптимальними умовами електролізу є температура 20–30 °C, густина струму $i_k = 20$ mA/cm²; співвідношення поверхонь катоду та аноду не менше 1 : 2. Результати дослідження фотокаталітичної активності пасивованих покриттів у поєднанні з даними їх антикорозійних випробувань та аналізу морфології поверхні підтвердили їх високу якість. Отриманий сплав може бути використаний як корозійностійке покриття, як підложка для фото- та електроактивних електродів на основі оксидів вентильних металів тощо.

Ключові слова: K₂TiO₃; сплав Pb-Sn; режим електролізу; електроосадження; PbO₂; SnO₂.

*Corresponding author: Tel.: +380974923662; e-mail address: pea041975@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082024

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Pb-Sn(TiO_x) ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТАЕкатерина А. Плясовская¹, Олег Б. Гирин², Виктор Ф. Варгалюк¹¹Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина²ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепро, Украина**Аннотация**

В данной работе исследовано термическое и электролитическое получение тройного сплава Pb-Sn(TiO_x) и рассмотрены некоторые свойства полученного материала. Сделаны выводы о преимуществе электролитического метода в сравнении с термическим. Разработан щелочной электролит лужения-свинцевания, содержащий метатитанат калия. По критериям максимального содержания титана, рассеивающей способности и качества поверхности определен его оптимальный состав: КОН – 100–150 г/л, SnCl₂ – 16 г/л, (CH₃COO)₂Pb – 75 г/л, K₂TiO₃ – 0.2 г/л, глицерин – 50–60 г/л. Оптимальными условиями электролиза являются температура 20–30 °С, плотность тока $i_k = 20$ А/см²; соотношение поверхностей катода и анода не меньше 1:2. Результаты исследования фотокаталитической активности пассивированных покрытий в сочетании с данными коррозионных испытаний и анализом морфологии поверхности подтвердили их высокое качество. Полученный сплав может быть использован в качестве коррозионностойкого покрытия, подложки для фото-и электроактивных электродов на основе оксидов вентильных металлов и т.д.

Ключевые слова: K₂TiO₃; сплав Pb-Sn; режим электролиза; электроосаждение; PbO₂; SnO₂

Introduction

Tin-lead alloy coatings are used in many industries. For example, as a protective layer during etching of printed circuit boards, or during long-term storage of products, etc [1–8]. But it is also important that a mixture of the oxides of these metals is widely spread as photo- and electroactive materials for the production of anodes used in water purification and electrochemical synthesis of organic and inorganic materials, and the best known and most effective additive to PbO₂ and PbO₂ is titanium (IV) oxide [9;10]. As a rule, the deposition of doped PbO₂ and SnO₂ is carried out by chemical and electrochemical methods on an inert base (Ti, Pt, etc.) [11–13]. And one of the current problems connected with such oxide electrodes is cracking of the working layer that leads to poor performance. It is known [14] that when creating an active oxide layer on the surface of a material capable of reproducing the working layer during oxidation, the electrodes get rid of the cracking problem and their service life is significantly extended.

It is logical to use a lead-tin alloy as such a base material. Both thermal and electrochemical methods for producing lead-tin alloys are well known. Electrodeposition of tin-lead alloy proceeds without complications as these metals have fairly close standard potentials, furthermore, they are emitted at the cathode from simple salts solutions with approximately equal overvoltage. Therefore, depending on their ion concentration ratio in the electrolyte, alloys with a wide range of their content in the coating can be obtained [8; 15; 16]. The deposition of lead-tin alloys is

mostly carried out from acidic solutions, but alkaline tin and lead electrolytes are also known. The incorporation of titanium into tin-lead coatings is a complex issue. Thermal fusion is hindered by a large difference in the melting temperatures of the metals ($t_{\text{melt}}(\text{Sn}) = 231.9$ °C; $t_{\text{melt}}(\text{Pb}) = 327.4$ °C; $t_{\text{melt}}(\text{Ti}) = 1665$ °C [17]). In our previous works we showed that a material containing titanium compounds in matrix tin can be obtained electrochemically from alkaline solutions with the addition of potassium metatitanate [14; 18]. The fusion of this material with lead under certain conditions made it possible to obtain a triple alloy Pb-Sn (TiO_x), but the maximum proportion of tin in it was 17 %, in addition, the fusion process almost did not allow to influence the obtained material composition in a controlled manner [19]. From all these aspects, electrochemical methods have proven to be more effective. A triple Pb-Sn(TiO_x) alloy was obtained from a combined alkaline tin and lead electrolyte with the addition of K₂TiO₃.

In this work, the production of thermal and electrolytic triple alloy Pb-Sn (TiO_x) is investigated and some properties of the obtained material are considered.

Materials and methods

For the preparation of the combined tin-lead electrolyte traditional alkaline electrolytes for tinning and lead plating were taken as a basis [15; 18]. We have chosen electrolytes of the following compositions. Tinning electrolyte: tin(II) chloride 40 g/l; potassium hydroxide 84 g/l. Lead plating electrolyte: lead 80 g/l (in terms of metal); potassium hydroxide 150 g/l; glycerin

60 g/l. The alkaline concentrate of potassium metatitanate was prepared according to the method [20]. The concentration of titanium compounds in the electrolyte and the resulting precipitate was controlled spectrophotometrically, according to the method [21]. All working solutions were made of the reagents of a grade not lower than "chemically clean" on double-distilled water.

The electrochemical studies were performed in a standard three-electrode cell using a potentiostat ПИ-50-1, a programmer ПП-8, and a digital USB oscillograph. The working electrodes were: a platinum plate with an area of 2 cm², a copper plate with an area of 10 cm², a steel plate with a working surface of 10 cm². The auxiliary electrode was a lead plate with an area of 10 to 30 cm². The reference electrode was a saturated silver-silver chloride electrode; all the values of potentials in the article are given in relation to a silver chloride electrode.

The surface morphology of the coatings was examined using a scanning electron microscope PEM-106И, operating in a secondary image acquisition mode. The maximum residual pressure in the microscope column (in the gun area) did not exceed $6.7 \cdot 10^{-4}$ Pa, the gun current was 115 mA.

Results and discussion

Optimization of the combined electrolyte composition and electrolysis conditions. The problem with creating a combined electrolyte was that these electrolytes of tinning and lead plating contained incompatible anions. Thus, alkaline tinning electrolytes are usually prepared on the basis of chlorides or sulphates of tin (II), and the corresponding lead compounds are insoluble. Also, the solubility of plumbates is limited, and dilution can lead to the precipitation of insoluble precipitates of lead (II) hydroxides [15]. But the choice of glycerate lead electrolyte provided a

positive result. Glycerate complexes of lead (II) are stable and can compete with the formation of hardly soluble chlorides and hydroxides [22]. Also, to avoid the aforementioned dilution problem, the concentration of alkali and glycerol in the combined lead-tin electrolyte was increased to the concentration of alkali in the plumbate electrolyte.

As a result, the following intervals of component concentrations in the combined electrolyte were investigated: KOH – 100–150 g/l, SnCl₂ – 8–32 g/l, (CH₃COO)₂Pb – 25–100 g/l, K₂TiO₃ – 0.2 g/l, глицерол – 50–60 g/l. The electrolyte was time-stable in these concentration ranges. The combined electrolyte retains its transparency for a long time (more than a week) at a volume ratio of plumbate and stannate electrolytes from 1 : 4 to 4 : 1, respectively. The introduction of potassium metatitanate in millimolar amounts leads to turbidity of the solution after a few hours.

Electrodeposition of the alloy was performed at a current density $i = 20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ without stirring the electrolyte. The optimal value of i was determined during studies of the combined electrolyte dissipative power (DP) in the Hull angular cell. At current densities greater than this value, intensive growth of dendrites was observed. At a temperature of the electrolyte above 30 °C, the coating became porous, and at 50 °C the adhesion of the coating to the base became unsatisfactory both in the case of steel cathodes, and copper or platinum ones.

DP was also determined in the Herring-Bloom cell. Alkaline electrolyte coatings were selected for comparison: tinning, tinning with the addition of potassium metatitanate, tinning - lead plating, and, tinning - lead plating with the addition of potassium metatitanate for the volume ratio of plumbate and stannate electrolytes 3 : 2. The results are given in table 1.

Table 1

Dissipative power values of alkaline electrolytes

Type of coating	Sn	Sn(TiO _x)	Sn-Pb	Pb-Sn(TiO _x)
DP, %	64	73	75	87

As can be seen from Table 1, the addition of potassium metatitanate to the electrolyte in all cases increases the dissipative power of alkaline electrolytes. For the tinning electrolyte DP increases by 9 %, for the tinning - lead plating electrolyte - by 12 %.

In addition, the stability of the electrolyte itself is significantly affected by temperature. Table 2

shows the dependence of the combined electrolyte appearance on temperature for the volume ratio of plumbate and stannate electrolytes 3 : 2, but these patterns were observed in all the studied volume ratios of lead plating and tinning electrolytes.

Table 2

Influence of temperature on the appearance of the combined electrolyte					
Type of electrolyte	Consistency of the electrolyte at temperature, °C				
	20	30	40	50	60
Combined, plumbate-stannate	transparent	transparent	transparent	slight turbidity	black precipitate
-/- with the addition 0.2 g/l K_2TiO_3	transparent	transparent	cloudy light	cloudy dark	black precipitate

It is determined that the combined electrolyte is very sensitive to the ratio of the cathode to anode area. Satisfactory quality of the coating is obtained only with a ratio of the cathode to anode area not less than 1: 2 respectively.

When optimizing the electrolyte composition, the factor of the titanium content in the coating also had to be taken into account. The

optimization of the potassium metatitanate volume concentration in the combined electrolyte was not performed, as we relied on data from the previous works [14;18]. After dissolving the electrolytic precipitate in concentrated nitric acid, the titanium content was determined spectrophotometrically. The results are given in Table 3.

Table 3

Concentration of titanium (C_s) in coatings Pb-Sn(TiO_x), obtained from the combined alkaline electrolytes of tinning – lead plating. Content of K_2TiO_3 in the electrolyte $C_v = 0.2$ g/l

Volume ratios of lead plating - tinning electrolytes	1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1
Correlation Pb : Sn in terms of mol-eq	1.00 : 4.36	1.23 : 2.00	2.75 : 2.00	7.35 : 2.00
C_s , mg/cm ²	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$38.9 \cdot 10^{-2}$	$60.9 \cdot 10^{-2}$	$44.6 \cdot 10^{-2}$

As can be seen from Table 3, the maximum amount of Ti is observed at the ratios of the electrolytes of lead-plating and tinning 3 : 2 respectively. The amount of titanium in the electrolyte with a ratio of 1: 4 is close in values to that in the coating Sn(TiO_x) [14].

The analysis of SEM images presented in Fig. 1 gives grounds to assert the fundamental morphological difference of the coating surfaces obtained in the combined electrolyte with

different ratio of lead plating and tinning electrolytes. Thus, the coating surface obtained at the ratio of these electrolytes of 1 : 4 was characterized by the heterogeneity of grain aggregates in both size and shape. Against the background of grain aggregates with an average size of 3–4 μm , much larger grain conglomerates with an average size of 5–6 μm can be seen (see Fig. 1a), while anisotropic (10 x 2 μm) formations are clearly displayed.

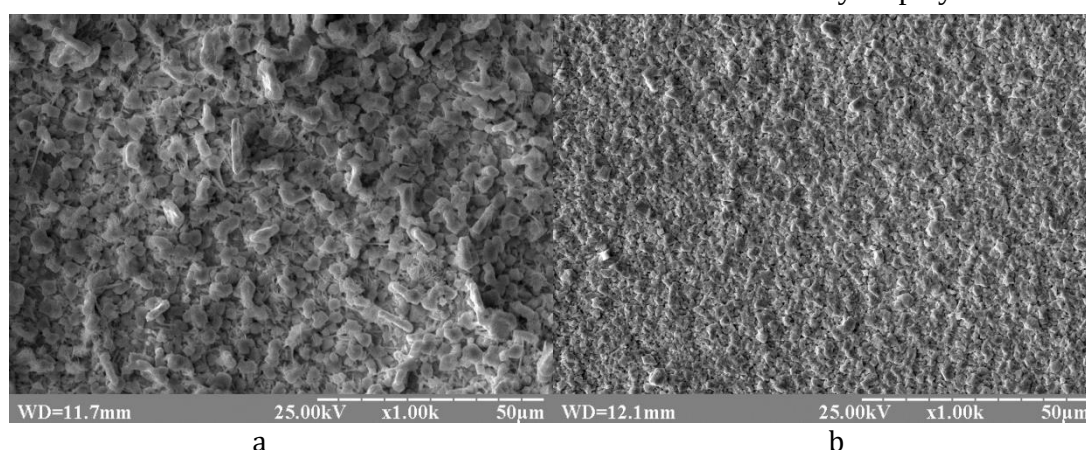


Fig. 1. SEM images (x1000) of the electrodeposited alloy Pb-Sn(TiO_x) surface, obtained in the combined electrolyte at $i = 20$ mA/cm² with the ratio of lead plating and tinning electrolytes a) 1 : 4 and b) 4 : 1

In contrast to this structural inhomogeneity, the coatings obtained in the combined electrolyte with a ratio of lead plating and tinning electrolytes 4 : 1, had a homogeneous and finer structure with

an average grain aggregate size of 1.5–2 μm (see Fig. 1b). Such a significant diminution of the grain aggregates of approximately the same size indicates an increase in the specific surface area of

the samples with the increase in the proportion of lead plating electrolyte in the combined electrolyte.

On the basis of the received data it is possible to draw a conclusion that increasing the proportion of the lead plating electrolyte in the combined electrolyte leads both to the formation of a more homogeneous surface structure and to the reduction in size of the electrolytic sediment grain conglomerates, that improves the quality of the obtained alloys.

The diminution of the electrodeposited alloy structure in the lead-tin system with the increase of the lead plating electrolyte proportion in the combined electrolyte can be explained on the basis of the ideas about the electrochemical phase formation of metals and alloys through the stage of supercooled liquid state [23]. According to the concept [24–26], during electrochemical deposition of a metal or alloy in an aqueous medium on a solid cathode, a strongly supercooled metallic liquid is formed in the form of many liquid clusters of atoms, which are released avalanche-like in different places of the cathode.

During the electrochemical deposition of a lead-tin system alloy with the increased concentration of lead ions in the combined electrolyte, the alloy crystallizes in the form of a solid substitution solution based on lead doped with tin. The formation of this type of solution is explained by the fact that in this case the Hume-Rosery rule is fulfilled, according to which for the formation of alloys in the form of solid substitution solutions it is necessary that the atomic radii of interacting metals differ by no more than 15%. In this case, the difference between the radii of Pb atoms (0.1935 nm) and β -Sn (0.1862 nm) is only 4 %.

Since with the increasing degree of supercooling during electrodeposition of metal / alloy, its structure becomes finer [27], and the degree of supercooling of lead exceeds the same value for tin by 1.5 times, increasing the concentration of the solvent metal (Pb) in a lead-

tin system alloy will lead to the formation of a finer structure than at a decreased concentration of it, as observed experimentally.

Additional diminution of the electrodeposited alloy Pb (Sn) structure is also possible by means of its doping with titanium. As shown in [28], when interacting in the process of electrodeposition of the elements that differ significantly in valence, the occurrence of intermetallic compounds in the alloy structure is likely. Such intermetallics must be additional centers of the heterogeneous crystallization of the liquid clusters of the alloy atoms or their combinations in the supercooled liquid state.

Within this work some properties of Pb-Sn(TiO_x) coatings were also investigated.

Photocatalytic properties. On the surface of the triple alloy Pb-Sn (TiO_x) in air or as a result of artificial oxidation, a film of oxides of lead, tin and titanium should form, mostly in the maximum oxidation states. According to many studies (for example, [29; 30]) combinations of these oxides show significant catalytic, electrocatalytic and photocatalytic properties. The latter are most characteristic of the materials containing TiO₂, and are a very popular area of modern research [11–13]. That is why we first tested the photocatalytic behavior of Pb-Sn (TiO_x)-electrodes by the example of a model reaction of hydrogen peroxide decomposition. The oxidation of the surface of all the electrodes took place in air at room temperature during the day. The photodegradation was performed in H₂O₂ solution, initial and current concentrations of which were set permanganatometrically according to the method described in [31] at UV irradiation on oxide catalysts of different nature. . The initial peroxide concentration values varied in the range of 0.04–0.05 mol/l. Without UV irradiation the fraction of decomposed H₂O₂ did not exceed 2–3 % per hour. The fraction of decomposed H₂O₂ without catalyst, but under UV irradiation, was 10–12 % per hour, the results in tables 4, 5 are given less these values.

Table 4

H₂O₂ (mass %), decomposed for 1 h under the action of UV radiation on materials

Material	Sn	Sn-Ti	Sn-Pb
Part of H ₂ O ₂	7.2	15.3	8.6

Table 5

H₂O₂ (mass %), decomposed for 1 h under the action of UV radiation on Pb-Sn(TiO_x)-electrodes obtained at different volumetric ratios of electrolytes

Volume ratios of plumbate and stannate electrolytes	1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1
Part of H ₂ O ₂	14.0	18.1	23.1	25.6

As can be seen from Table 4 and 5, the materials containing oxidized titanium are naturally more photocatalytically active than unmodified samples. As for the Pb-Sn (TiO_x) alloy, the decomposed part of H_2O_2 increases gradually with the increase in the amount of lead in the combined electrolyte. This can be due to both the high oxidizing properties of lead (VI) oxide formed on the surface and the increase in the specific surface area of the material (see Fig. 1).

Electrochemical properties. The anodic behavior of a tin electrode in alkaline solutions with the addition of potassium metatitanate was studied quite carefully in the works [10–11], but no data were available on the behavior of a lead electrode under similar conditions. Based on Fig. 2, we can say that complete passivation of the lead electrode is not achieved at the anodic potential scan (Fig. 2, curve 1). The introduction of 1 mmol / l of potassium metatitanate into the electrolyte reduces the peak of the anodic dissolution of lead almost 5 times, which indicates an intensive interaction between Pb^{2+} and TiO_3^{2-} , possibly with the formation of a hardly soluble compound that blocks the electrode surface. But the high solubility of oxygen-containing compounds of lead in alkalis does not allow to form a stable passive film on the surface of the lead electrode, as can be seen from the comparison of curves 1 and 2 (Fig. 2).

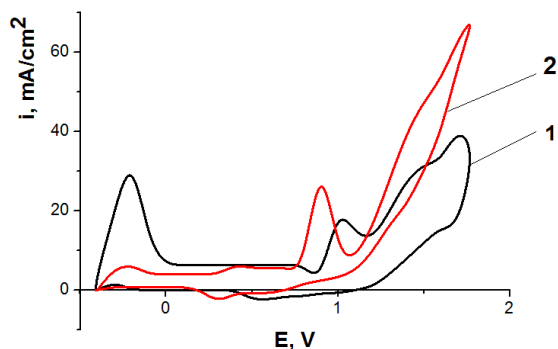


Fig. 2. Voltamperograms registered on Pb-electrodes: 1 – in 0.5 mol / l KOH solution; 2 – in 0.5 mol / l KOH solution + $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l K_2TiO_3 . $V = 20 \text{ mV / s}$.

The tin-lead thermal alloy also did not show the ability to passivate in alkaline media, and the maxima of active dissolution of lead and tin are maintained at the dissolution potentials of individual substances. Introduction to this alloy of titanium compounds changes the nature of current-voltage dependences. In previous works of our laboratory with the thermal alloy Pb-Sn- TiO_x , electrochemical studies were performed to determine the ability of the alloy to form strong oxide films on the surface. Similar studies were

performed for the electrolytic alloy. In Fig. 3 the current-voltage curves recorded in a 0.5 molar solution of KOH on an electrolytic alloy Pb-Sn- TiO_x are shown.

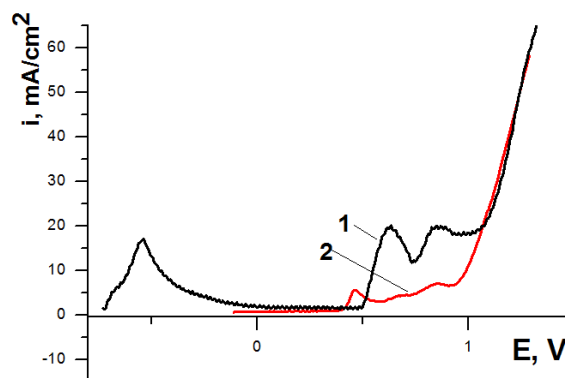


Fig. 3. Voltamperograms registered in 0.5 mol / l KOH solution on an electrolytic alloy Pb-Sn(TiO_x): 1 – on a freshly precipitated alloy; 2 – upon re-registration. $V = 20 \text{ mV / s}$.

In 0.5 mol / l KOH solution for thermal alloy, a significant part of passive area and peaks of active anodic and transpassive oxidation were observed. As can be seen, the passivation area in the range of potentials from -0.2 to 0.5 V is also present on the electrolytic alloy. Curve 2 on Fig. 3 was recorded on the same surface that has already passed to $E = 1.2 \text{ V}$. In this case, the peak of active dissolution is not observed at all, and the peaks in the transpassive area are reduced by 3–3.5 times. This indicates the formation of an insoluble in alkali oxide film on the surface of the alloy.

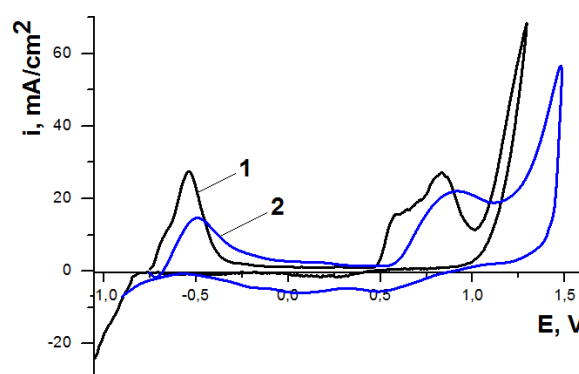


Fig. 4. Voltamperograms registered in 0.5 mol / l KOH solution on the alloy Pb-Sn- TiO_x : 1 – obtained electrolytically; 2 – obtained thermally. $V = 20 \text{ mV / s}$

When comparing the cyclic curves obtained on thermal and electrolytic alloys (Fig. 4), there is a coincidence of the general shape of the curve and the location of the main areas. The reason for the discrepancies can be related to the method of obtaining the alloy, as well as to the different quantitative ratio of components in it.

Corrosion tests. To test the ability of the alloy to form strong oxide films on the surface, corrosion

tests of a passivated sample Pb-Sn (TiO_x) were performed. The alloy was precipitated from a combined electrolyte with a ratio of lead plating and tinning electrolytes 3: 2 respectively, with the addition of 0.2 g / l of potassium metatitanate, because according to our previous studies, it is from this solution that a coating is obtained with the maximum amount of titanium compounds and with a high quality of sediments, which has a high adhesion to the base.

The formation of the oxide layer on the coating took place under standard conditions in air for one hour. The corrosion test was performed in an acetic acid medium (boiling solution 31.2 g/l CH_3COOH 1 g/l Na_2S , 60 s). This is due to the fact that similar tests have previously been performed for passivated samples of Sn (TiO_x) obtained by different methods, and it is possible to compare the results [14; 18]. For Pb-Sn (TiO_x)-electrodes passivated in the air during the day, the phenomenon of self-regeneration of oxide surface after mechanical damage was observed. A similar phenomenon was observed on the passivated Sn(TiO_x) electrode. It can be assumed that the addition of potassium metatitanate is the cause of self-healing of oxide layer mechanical damage in composite materials, probably due to the formation of the corresponding galvanic couple.

In addition to direct corrosion tests, the method of self-activation curves practically grounded in [32] was used to compare the properties of oxide layers that were electrochemically formed by anodizing lead-based alloys in alkaline solutions. Self-activation was performed according to the method described in [32]. The method is designed for the express analysis of oxide layer corrosion resistance and is generally able to characterize this value for metals and alloys of different nature. Passivation was performed in 0.5 mol / l KOH solution for 60 s at a potential of 1.2 V, which corresponds to the area of oxygen evolution on Pb-Sn (TiO_x) (Figs. 2, 4). The results are shown in Fig. 5.

Compared with the undoped Pb-Sn alloy, Pb-Sn (TiO_x) self-activation time increased by 31 %. In contrast to the thermal alloy, under the same conditions of passivation [19], the self-activation time of the electrodeposited alloy increases sharply. For the thermal alloy it was 50 s, and for the electrolytic – 950 s. This can be explained by the higher content of tin in the electrolytic alloy, which could not be introduced into the thermal alloy.

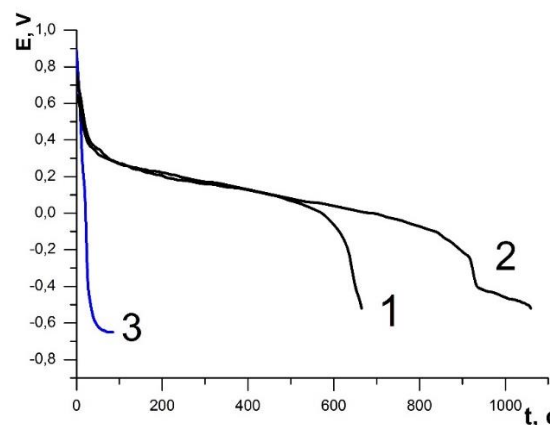


Fig. 5. Self-activation curves registered in a 0.5 mol / l KOH solution: 1 – on a Pb-Sn electrode; 2 – on an electrodeposited Pb-Sn (TiO_x) electrode; 3 – on a thermal alloy Pb-Sn(TiO_x)

Conclusions

A combined lead plating and tinning electrolyte was created on the basis of alkaline electrolytes of tinning and lead plating with the addition of potassium metatitanate. According to the criteria of the maximum content of titanium, dissipative power and surface quality, its optimal composition was determined: KOH – 100–150 g/l, SnCl_2 – 16 g/l, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ – 75 g/l, K_2TiO_3 – 0.2 g/l, glycerol – 50–60 g/l. The optimal conditions for electrolysis are a temperature of 20–30 °C, current density $i_k = 20 \text{ mA/cm}^2$; the ratio of the cathode and anode surfaces not less than 1 : 2.

The research results of the passivated coatings photocatalytic activity in combination with their anti-corrosion tests data and the surface morphology analysis confirmed their high quality.

Bibliography

- [1] Effect of heating rates and Zn-addition on the thermal properties of Pb-Sn alloy / A. Alnakhlani, B. Hassan, M. Abdulhafiz, M. A. Al-Hajji // International journal of advanced research. – 2020. – 5(3). – P. 20–27.
- [2] Arefi-Rad M. R. Pb-doped SnS nano-powders: Comprehensive physical characterizations / M. Reza. Arefi-Rad, H. Kafashan // Optical Materials. – 2020. – V. 105. – 109887.
- [3] Interfacial behaviors of Sn-Pb, Sn-Ag-Cu Pb-free and mixed Sn-Ag-Cu/Sn-Pb solder joints during electromigration / F. Wang, D. Li, S. Tian [et al.] // Microelectronics Reliability. – 2017. – 73. – P. 106–117.
- [4] Sekimoto H. Effect of Aqueous Antimony Species on Corrosion of Pb-Sn-Ca Alloy in Copper Electrowinning / H. Sekimoto, S. Sugawara, J. Nosaka // Materials transactions. – 2020. – 61(8). – P. 162–163.
- [5] Mechanical properties of Pb/Sn, Pb/In and Sn-In solders / W. K. Jones, Y. Liu, M. Shah, R. Clarke // Soldering and Surface Mount Technology. – 1998. – 10(1). – P. 37–41.
- [6] Zhengxi H. The Internal stress and binding force of carbon nanotubes / Pb-Sn composite coatings / H. Zhengxi, J. Xiaohua // Advances in Engineering Research (AER). – 2017. – Vol. 143. – P. 675 – 680.

- [7] Bakour Z. Electrochemical Corrosion of Pb-Sn and Pb-Sb Alloys for Lead-Acid Battery Applications / Z. Bakour, A. Dakhouche // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – 134(1). – P. 103–105.
- [8] Hu Z. Corrosion resistance of Pb-Sn composite coatings reinforced by carbon nanotubes / Z. Hu, X. Jie, G. Lu // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2010. – 7(6). – P. 809–814.
- [9] Electrochemical reduction of CO₂ to Formic Acid on Pb-Sn Alloy Cathode / P. Widiatmoko, I. Nurdin, H. Devianto, B. Prakarsa, H. Hudoyo // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. – 2020. – 823:012053.
- [10] Yang Z. P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO₂ to formate / Z. Yang, F. E. Oropeza, K. H. L. Zhang // *APL Materials*. – 2020. – 8(6):060901.
- [11] Bagheri S. N. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis / S. N. Bagheri, N. M. Julkapli // *Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 214. – P. 3–10.
- [12] Hintshoa N. Photo-catalytic activity of titanium dioxide carbon nanotubeno-composites modified with silver and palladium nanoparticles / N. Hintshoa, L. Petrika, A. Nechaeva // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 157. – P. 273–283.
- [13] Salomatina S. V. Structure and catalytic activity of poly (titanium oxide) doped by gold nanoparticles in organic polymeric matrix / E. V. Salomatina, A. S. Loginova, S. R. Ignatov // *Inorg. Organomet. Polym.* – 2016. – Vol. 26. – P. 1280 – 1291.
- [14] Plyasovskaya K. Research into corrosion and electrocatalytic properties of the modified oxide films on tin / K. Plyasovskaya, V. Vargalyuk, I. Sknar [et al.] // *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – 5 (12-89). – P. 39–45.
- [15] Ильин В. А. Лужение и свинцевание / В.А. Ильин – М.: Машгиз. – 1971. – 46 с.
- [16] Hu Z. Study of Polyacrylic Acid Dispersing Pb-Sn-CNTs Composite Plating Solution / Z. Hu, X. Jie // *5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering*. – 2015. – 978-94-6252-113-1.
- [17] Физические величины. Справочник. / А. П. Баби́чев, Н. А. Бабушкіна, А. М. Бра́тковский [и др.]; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
- [18] Варгалюк В. Ф. Электроосаждение олова в присутствии K₂TiO₃ / В. Ф. Варгалюк, Е.А. Плясовская, Е. И. Нестер // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер.: Хім.* – 2016. – Т. 24, № 1. – С. 7 – 12.
- [19] Сплав Pb-Sn з добавками сполук титану / А.Г. Пашина, А.Я. Ріттер, К.А. Плясовська, В.Ф. Варгалюк. – 2018. – Матеріали II всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» 10 квітня 2018, Дніпро. – С. 71.
- [20] А. с. СССР, МКИ G 23 N 5/32. Способ приготовления щелочного электролита / Б.Ф. Ляхов, В.Н. Кудрявцев, А.Т. Ваграмян (СССР). – № 393370; опубл. 24.12.75, Бюл. № 33. – 23 с.
- [21] Марченко Э. Фотометрическое определение элементов / Э. Марченко. – 1971. – М.: Мир. – 501 с.
- [22] Рахманкулов Д. Л. Физические и химические свойства глицерина / Д. Л. Рахманкулов, Б. Х. Кимсанов, Р. Р. Чанышев. – М.: Химия, 2003. – 200 с.
- [23] Girin O. B. Mechanism of liquid phase formation in metals during electrodeposition / O. B. Girin, V. P. Khlyntsev // *Elektronnaya Obrabotka Materialov*. – №3. – P. 13–18.
- [24] Girin O. B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 1 / O. B. Girin // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2017. – V. 53, №2. – P. 137–143.
- [25] Girin O. B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 2 / O. B. Girin // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – V. 53, №3. – P. 233–239.
- [26] Girin O. B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 3 / O. B. Girin // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2017 – V. 53, №4. – P. 339–344.
- [27] Girin O. B. Mechanism of structure formation in electrolytic coatings / O. B. Girin, G. M. Vorob'ev // *Russian metallurgy. Metally*. – 1987. – № 4. – P. 148–152.
- [28] Girin O. B. (2020). Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: part 1 – metals. / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk, // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2020. – V. 56, № 1. – P. 28–40.
- [29] Velichenko A. B. Electrodeposition of PbO₂-TiO₂ nanocomposite materials from suspension electrolytes / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, N. N. Nikolenko // *Theor. Exp. Chem.* – 2016. – Vol. 52. – P. 127–131.
- [30] Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts / M. Huang, S. Yu., B. Lin [et al.] // *Ceramics Int.* – 2014. – Vol. 40(8). – P. 13305–13312.
- [31] Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
- [32] Головкин Д. А. Самоактивация оловянного электрода, модифицированной анодной обработкой в щелочном растворе / Д. А. Головкин, Е. А. Беляновская // *Вопросы химии и химической технологии*. – 1999. – № 1. – С. 84 – 86.

References

- [1] Alnakhlani, A., Hassan, B., Abdulhafiz, M., Al-Hajji, M. A. (2020). Effect of heating rates and Zn-addition on the thermal properties of Pb-Sn alloy. *International journal of advanced research*, 5(3), 20–27. <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/3478>
- [2] Arefi-Rad, M. R., Kafashan, H. (2020). Pb-doped SnS nano-powders: Comprehensive physical characterizations. *Optical Materials*, 105, 109887. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109887>
- [3] Wang, F., Li, D., Tian, S., Zhang, Z., Wang, J., Yan, C. (2017). Interfacial behaviors of Sn-Pb, Sn-Ag-Cu Pb-free and mixed Sn-Ag-Cu/Sn-Pb solder joints during electromigration. *Microelectronics Reliability*, 73, 106–117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microrel.2017.04.031>
- [4] Sekimoto, H., Sugawara, S., Nosaka, J. (2020). Effect of Aqueous Antimony Species on Corrosion of Pb-Sn-Ca Alloy in Copper Electrowinning. *Materials transactions*, 61(8), 162–163. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M-M2020831>
- [5] Jones, W. K., Liu, Y., Shah, M., Clarke R. (1998). Mechanical properties of Pb/Sn, Pb/In and Sn-In solders. *Soldering and Surface Mount Technology*, 10(1), 37–41. <http://doi.org/10.1108/09540919810203847>
- [6] Zhengxi, H., Xiaohua, J. (2017). The Internal stress and binding force of carbon nanotubes / Pb-Sn composite

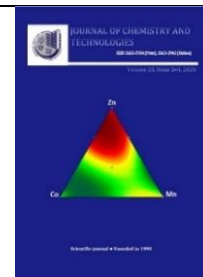
- coatings. *Advances in Engineering Research (AER)*, 143, 675 – 680.
- [7] Bakour, Z., Dakhouche, A. (2018). Electrochemical Corrosion of Pb-Sn and Pb-Sb Alloys for Lead-Acid Battery Applications. *Acta Physica Polonica A*, 134(1), 103–105. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.103>
- [8] Hu, Z., Jie, X., Lu, G. (2010). Corrosion resistance of Pb-Sn composite coatings reinforced by carbon nanotubes. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(6), 809–814. <http://doi.org/10.1007/s11998-010-9269-y>
- [9] Widiatmoko, P., Nurdin, I., Devianto, H., Prakarsa, B., Hudoyo, H. (2020). Electrochemical reduction of CO₂ to Formic Acid on Pb-Sn Alloy Cathode. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 823:012053. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/823/1/012053>
- [10] Yang, Z., Oropeza, F. E., Zhang, K. H. L. (2020). P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO₂ to formate. *APL Materials*, 8(6):060901
- [11] Bagheri, S. N., Julkapli, N. M. (2014). Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *Scientific World Journal*, 214, 3–10. <https://doi.org/10.1155/2014/727496>
- [12] Hintshoa, N., Petrika, L., Nechaeva, A. (2014). Photocatalytic activity of titanium dioxide carbon nanotubenano-composites modified with silver and palladium nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 157, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.021>
- [13] Salomatina, S. V., Loginova, A. S., Ignatov, S. R. (2016). Structure and catalytic activity of poly (titanium oxide) doped by gold nanoparticles in organic polymeric matrix. *Inorg. Organomet. Polym.*, 26, 1280–1291. <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0409-4>
- [14] Plyasovskaya, K. Vargalyuk, V., Sknar, I., Cheremysynova, A., Sigunov, O., Karakurkchi, A. (2017). Research into corrosion and electrocatalytic properties of the modified oxide films on tin. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 5(12–89), 39–45. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109710>
- [15] Ilin, V.A. (1971). [Tinning and leading], Moscow, USSR: Mashgiz. (in Russian).
- [16] Hu, Z., Jie, X. (2015). Study of Polyacrylic Acid Dispersing Pb-Sn-CNTs Composite Plating Solution. *5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering*, 978-94-6252-113-1. <https://doi.org/10.2991/icadme-15.2015.401>
- [17] Babichev, A. P., Babushkina, N. A., Bratkovskiy, A. M. (1991). [Physical quantities. Directory]. In I. S. Grigoreva, E. Z. Meylianova (Ed.). Moscow, USSR: Energoatomizdat. (in Russian).
- [18] Varghaljuk, V. F., Plyasovskaya, K. A., Nester, E. I. (2016). [Electrodeposition of tin in presence of K₂TiO₃]. *Visnik Dnipropetrovskogo universitetu. Seriya Khimiya – Bulletin of Dnipropetrovsk university. Series Chemistry*, 24(1), 7–12. (in Russian). <https://doi.org/10.15421/081602>
- [19] Pashina, A. G., Ritter, A. Ya. Varghaljuk, V. F., Plyasovskaya, K. A. (2018). [Pb-Sn alloy with additives of titanium compounds]. *Teoretichni ta eksperimentalni aspekti suchasnoyi himiyi ta materialiv – Theoretical and experimental aspects of modern chemistry and materials*, 71. (in Ukrainian).
- [20] Lyahov, B.F., Kudryavtsev, V.N., Vagramyan, A.T. USSR Patent No. 393370. Moscow, USSR. (in Russian).
- [21] Marchenko, E. M. (1971). [Photometric determination of elements]. Moscow, USSR: Mir. (in Russian).
- [22] Rahmankulov, D. L., Kimsanov, B. H., Chanyishev R. R. (2003). [Physical and chemical properties of glycerin]. Moscow, Russia: Khimiya. (in Russian).
- [23] Girin, O. B., Khlyntsev, V. P. (2000). Mechanism of liquid phase formation in metals during electrodeposition. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 3, 13–18.
- [24] Girin, O. B. (2017). Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 1. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 53, 2, 137–143. <https://doi.org/10.3103/S1068375517020041>
- [25] Girin, O. B. (2017). Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 2. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 53, 3, 233–239. <https://doi.org/10.3103/S1068375517030048>
- [26] Girin O. B. (2017). Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 3. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 53, 4, 339–344. <https://doi.org/10.3103/S1068375517040056>
- [27] Girin, O. B., Vorob'ev, G. M. (1987). Mechanism of structure formation in electrolytic coatings. *Russian metallurgy. Metally*, 4, 148–152.
- [28] Girin, O. B., Korolyanchuk, D. G. (2020). Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: part 1 – metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 56, 1, 28–40. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010068>
- [29] Huang, M., Yu., S., Lin, B., Dongn, L., Zhang, F., Fan, M., Wang, L., Yu, J., Deng, Ch. (2014). Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts. *Ceramics Int.*, 40, 13305–13312. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.043>
- [30] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Nikolenko, N. N. (2016). Electrodeposition of PbO₂-TiO₂ nanocomposite materials from suspension electrolytes. *Theor. Exp. Chem.*, 52, 127–131. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9461-y>
- [31] Petrukhyna, O. M. (1992). [Analytical chemistry. Chemical methods of analysis]. Moscow, Russia: Khimiya. (in Russian).
- [32] Golovko, D. A., Belyanovskaya, E. A. (1999). [Self-activation of a tin electrode modified by anodic treatment in an alkaline solution]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 84–86 (in Russian). 31996–32002 <https://doi.org/10.1039/C8RA05345F>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



ПРОФЕСОР МАРКОВ ВІКТОР ІВАНОВИЧ ДО 85-РІЧЧЯ



2 лютого 2021 року відзначає свій 85-ти річний ювілей один із найталановитіших хіміків-органіків – Марков Віктор Іванович!

Вся наукова і педагогічна діяльність В.І. Маркова впродовж більше 60 років пов'язана з кафедрою технології органічних речовин та фармацевтичних препаратів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», де їм пройдено шлях від студента, аспіранта, доцента до професора і завідувача кафедри. Роботи Віктора Івановича в галузі органічної та гетероциклічної хімії отримали широке міжнародне визнання. Загалом перу невтомного дослідника належить більше 400 наукових праць, серед них 89 авторських свідоцтв та 4 патенти. Віктором Івановичем зроблений величезний внесок в розвиток хімії N-заміщених азиридинів, алкілуванню малоосновних нітрогенвмісних сполук, хімії сульфонамідів. На даний момент він займається фундаментальними дослідження

електрофільних перегрупувань гемінальних азинів та оксазинів.

Марков Віктор Іванович талановитий педагог, багато років читає студентам курс «Теорія хіміко-технологічних процесів», спецкурси по хімії і технології біологічно-активних речовин та експериментальним методам дослідження процесів органічного синтезу. Понад 25 років очолював спеціалізовану вчену раду з захисту кандидатських і докторських дисертацій при ДВНЗ УДХТУ, входить до складу редколегії журналу «Питання хімії та хімічної технології». Результати багаторічних наукових досліджень внесли суттєвий вклад до наукової школи «Наукові основи синтезу і реакційної здатності нітроген- та сульфурвмісних органічних біорегуляторів», нині очолювану Віктором Івановичем. Під його керівництвом захищено 27 кандидатських та 1 докторська дисертації.

Колеги, друзі та співробітники бажають ювіляру міцного здоров'я, активного творчого довголіття, подальших досягнень в науці та підкорення нових висот!

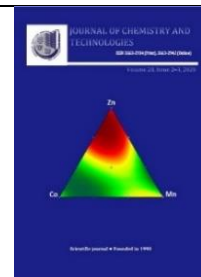
Співробітники кафедри фармації
та технології органічних речовин,
ДВНЗ УДХТУ



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 546.56

INFLUENCE OF MALEIC ACID ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ORGANOCOPPER DISPERSIONS OBTAINED BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF Cu^{2+} -IONS

Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonsky, Yevhen S. Osokin, Arina Y. Skok
Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 2 October 2020; accepted 14 December 2020; available online 10 January 2021

Abstract

Using chemical (zinc cementation) and electrochemical (cathodic deposition on titanium nitride) methods, copper microdispersions were obtained in the presence of maleic acid in an acidic solution CuSO_4 . It was complexometrically established that electrochemically obtained copper powders are characterized by a high metal content (97.9 wt. %) and a small amount of non-metallic inclusions has been determined. But their dispersion under the action of maleic acid increases by an order of magnitude. The metal content is reduced to 39.7 wt. % in chemically obtained powders. The elemental composition of particles (wt. %) has been determined by energy-dispersive x-ray spectroscopy: C – 9.35, O – 25.76, Cu – 64.90. The presence of complexed water in the organometallic dispersion has been thermogravimetrically proved. These data, combined with the data of IR spectroscopy, led to the conclusion that the main component of the organometallic dispersion is the complex $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Keywords: copper microdispersion; zinc cementation; electrochemical deposition; maleic acid.

ВПЛИВ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА СКЛАД ТА СТРУКТУРУ МІДЬОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСІЙ, ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ Cu^{2+} -ІОНІВ

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Євген С. Осокін, Аріна Є. Скок
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

З використанням хімічного (цементация цинком) та електрохімічного (катодне осадження на титан нітриді) способів отримані мікродисперсії міді за присутності малеїнової кислоти у кислому робочому розчині CuSO_4 . Комплексометрично встановлено, що електрохімічно виділені порошки міді характеризуються високим вмістом металу (97.9 ваг. %) та малою кількістю неметалічних включень, однак їх дисперсність під дією малеїнової кислоти на порядок зростає. У хімічно виділених порошках відсоток металу зменшується до 39.7 ваг. %. Методом енергодисперсійної спектроскопії визначено їх елементний склад (ваг. %): C – 9.35, O – 25.76, Cu – 64.90. Термогравіметрично доведена присутність у металоорганічній дисперсії зв'язаної в комплекс води. Отримані результати у сукупності з даними ІЧ-спектроскопії дозволили встановити, що основним компонентом металоорганічної дисперсії є комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Ключові слова: мікродисперсія міді; цементация цинком; електрохімічне осадження; малеїнова кислота.

*Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/082025

ВЛИЯНИЕ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ МЕДЬОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ Cu^{2+} -ИОНОВ

Виктор Ф. Варгалюк, Владимир А. Полонский, Евгений С. Осокин, Арина Е. Скок
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Дніпро, 49010, Украина

Аннотация

С использованием химического (цементация цинком) и электрохимического (катодное осаждение на нитриде титана) способов получены микродисперсии меди в присутствии малеиновой кислоты в кислом растворе CuSO_4 . Комплексонометрически определено, что электрохимически выделяемые порошки меди характеризуются высоким содержанием металла (97.9 вес. %) и малым количеством неметаллических включений, однако их дисперсность под действием малеиновой кислоты возрастает на порядок. В химически выделенных порошках содержание металла уменьшается до 39.7 вес. %. Методом энергодисперсионной спектроскопии определен их элементный состав (вес. %): С – 9.35, О – 25.76, Cu – 64.90. Термогравиметрически доказано присутствие в металлоорганической дисперсии связанной в комплекс воды. Эти данные в совокупности с данными ИК-спектроскопии позволили прийти к выводу, что основным компонентом металлоорганической дисперсии является комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Ключевые слова: микродисперсия меди; цементация цинком; электрохимическое осаждение; малеиновая кислота.

Введение

Для решения разнообразных технологических задач все чаще применяются микродисперсные порошки металлов и материалы на их основе. К областям использования металлических дисперсий можно отнести получение композиционных материалов, катализаторов с высокоразвитой поверхностью, изготовление деталей сложной формы методом порошковой металлургии и т.п. [1–4]. Одним из наиболее часто применяемых в микродисперсном состоянии металлов является медь. Порошки меди и ее соединения вводятся в состав красок для защиты от обрастания водорослями морских судов [5], они входят в состав некоторых средств защиты растений [6], применяются в медицине как бактерицидные препараты [7–9], входят в состав компонентов чернил для электронных устройств [10].

Ранее нами были исследованы медные микропорошки, полученные электрохимическим и химическим способом в присутствии акриловой кислоты (АК). Было определено наличие в составе порошков органической составляющей и доказано, что она является π -комплексом Cu^+ с анионной формой акриловой кислоты [11; 12]. Следует отметить, что в работах [13–15] подобные соединения выделялись в индивидуальном виде. Доказаны их состав и структура.

Микробиологическая активность меди и ее соединений обсуждалась в работах различных исследователей [16–19]. Проведенные нами микробиологические испытания [20]

подтвердили наличие бактерицидной активности у модифицированных акриловой кислотой медных порошков, причем она оказалась существенно выше, чем у порошка чистой меди.

Представляли интерес исследования более широкого круга подобных металлоорганических микропорошков. По результатам квантово-химического моделирования [21] можно предположить, что разнообразные комплексные структуры с ионами меди может образовывать и ближайший двухосновный аналог АК – малеиновая кислота (МК). Целью данной работы стало получение и исследование состава и структуры медных микропорошков, модифицированных соединениями малеиновой кислоты.

Методики экспериментов

Синтез медных порошков осуществляли двумя способами – электрохимическим и химическим. Электролиз проводили в растворе 0.1 М CuSO_4 на фоне 1 М H_2SO_4 (базовый раствор) и при добавлении 0.1 моль/л МК. Рабочая температура электролита – 19 ± 2 °С. Применяли потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в режиме гальваностата. Использовали титан-нитридный рабочий электрод, полученный путем вакуумного напыления слоя нитрида титана на стальную основу. Медное покрытие выделяли при плотности тока 2 мА/см² за время 60 минут.

В качестве более продуктивной методики синтеза медных микропорошков

использовали химическое восстановление ионов Cu^{2+} из раствора медного купороса цинковым порошком. В раствор медного купороса при слабом нагревании и перемешивании постепенно засыпали порошок цинковой пыли в количестве, эквивалентном ионам меди. Полученный порошок меди отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали водой, спиртом, и хранили в бьюксе.

Для получения медьорганического порошка в раствор сульфата меди вводили эквивалентное количество МК, и далее воспроизводилась описанная выше методика.

Поскольку в состав продукта реакции могли входить, кроме металлической меди, оксиды Cu_2O и CuO , а также органические соединения меди, проводили анализ полученных микропорошков на содержание основного компонента – меди. Навеску порошка массой 0.2 г растворяли в 1 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 10), переносили в колбу на 50 мл и доводили водой до метки. Далее для определения ионов меди использовали методику комплексонометрического титрования [22]. Ошибка анализа была определена с использованием промышленного порошка меди чистотой 99.95 % и составила 1.5 %.

Морфологию полученных осадков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Использованы микроскопы РЭМ-106И и HITACHI SU5000. Поскольку в случае металлоорганического порошка получалось размытое изображение, для него, с целью получения качественного изображения, был применен метод масочного напыления золота на установке Leica EMACE200. Элементный состав частиц определялся методом энергодисперсионной спектроскопии.

Для определения гранулометрического состава полученных микропорошков применяли дисперсионный анализ по методу Цурюпы [23]. Седиментацию порошков проводили в воде, плотность суспензии составляла 0.998 г/см^3 , а вязкость – $1.004 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Седиментационные кривые линеаризовали в координатах τ/m от t . Затем рассчитывали дифференциальные кривые распределения частиц, а также минимальный, максимальный и наиболее вероятный их радиус.

Термический анализ полученных микропорошков проводили на установке DERIVATOGRAPH-1000 (МОН, Венгрия) с фиксацией TG- и DTA-зависимостей. Эталон – Al_2O_3 . Скорость развертки температуры 10°C/мин в диапазоне от 20°C до 850°C .

Для идентификации состава медьорганического микропорошка также использовали ИК-спектроскопию, выполненную на установке Perkin Elmer spectrumone FT-IR. Проба анализировалась в форме порошка.

Результаты и их обсуждение

Известно большое количество методик, позволяющих электролитически получать порошки металлов как за счет изменения условий электролиза, так и путем введения органических добавок [24; 25].

В наших экспериментах за счет проведения электролиза в гальваностатическом режиме при очень низкой плотности тока (2 мА/см^2) и использования раствора с эквивалентными количествами ионов меди и МК удалось существенно повысить степень дисперсности полученных осадков. Их структура хорошо проявляется на поверхности чужеродного титан-нитридного электрода. На рис. 1а видно, что из базового раствора в указанных условиях осаждаются отдельные ограниченные частицы, примерно одинаковой формы и с размерами порядка 5 мкм. В присутствии МК (рис. 1б) формируется сплошное мелкокристаллическое покрытие с размерами частиц менее 1 мкм.

Результаты химического анализа содержания меди в полученных осадках представлены в табл. 1 (поз. № 1 и № 2). Сопоставление этих величин (99.7 % в базовом растворе и 97.9 % в присутствии МК) указывают на незначительное содержание органических соединений в катодном осадке, выделяемом из раствора с добавкой МК. Очевидно, на поверхности электрода создаются условия, более благоприятные для формирования прочных Cu-Cu связей, обеспечивающих рост медных кристаллов, чем для образования комплексов меди с молекулами МК, являющихся строительными материалами медьорганического компонента осадков.

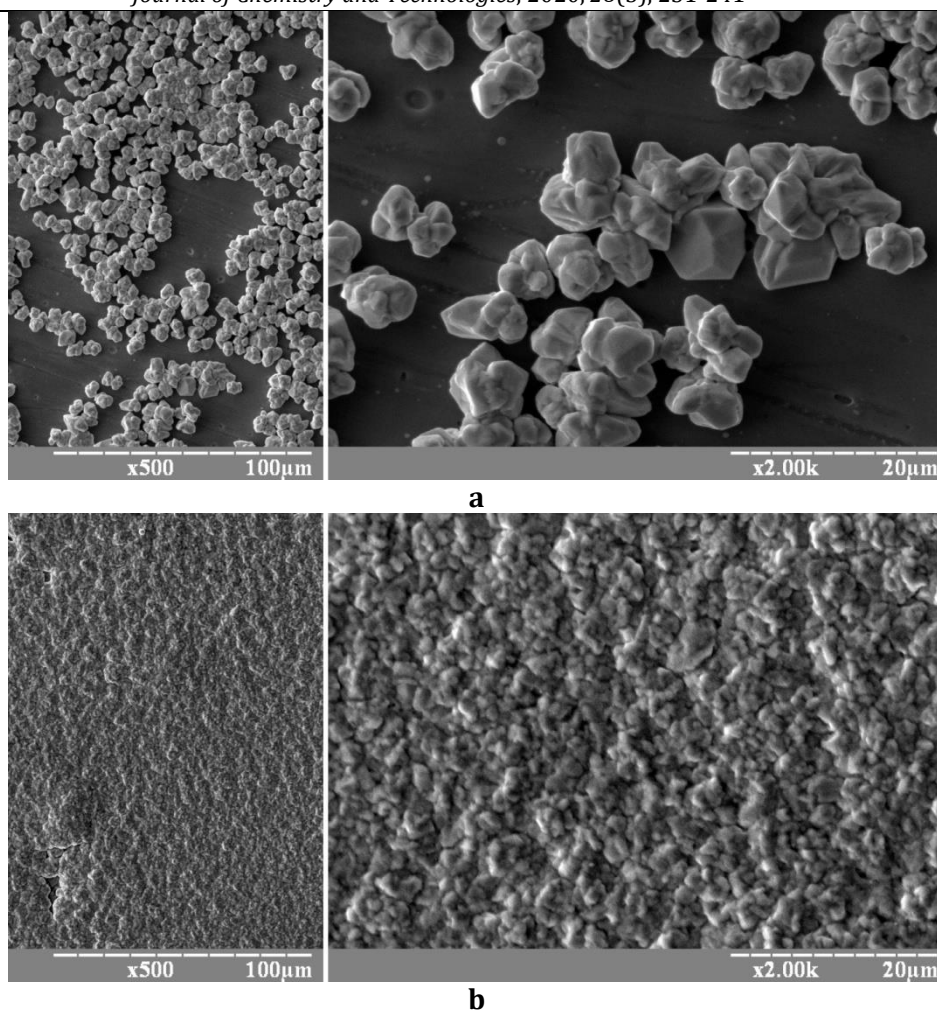


Fig. 1. The structure of cathode deposits obtained at a current density of 2 mA/cm² from a stock solution (a) and 2 mA/cm² from a stock solution with an addition of 0.1 mol/L maleic acid (b)

Рис.1. Структура катодных осадков, полученных при плотности тока 2 мА/см² из базового раствора (a) и 2 мА/см² из базового раствора с добавкой 0.1 моль/л МК (b)

Следующим объектом исследования были порошки, полученные цементацией цинком раствора медного купороса без добавок и с добавкой МК.

Порошок, полученный в присутствии МК, по цвету и степени дисперсности отличался от медного порошка, полученного из индивидуального раствора сульфата меди. Дисперсия, выделенная в присутствии МК, имела желто-зеленый цвет, и ее объем был в 2–3 раза больше объема медного порошка, получаемого из раствора только медного купороса. Это свидетельствовало о низкой плотности металлоорганического порошка, и, очевидно, о неметаллическом его составе.

Результаты количественного анализа синтезированных порошков приведены в табл.1 (поз. № 3 и № 4).

В медном микропорошке №3, который имеет красно-коричневый цвет, один компонент (основной) медь, а второй, вероятно, оксид Cu₂O. Дисперсия №4 желто-

зеленого цвета, содержит около 60% неметаллической компоненты. Скорее всего, это сложная смесь, в состав которой, кроме металлической меди и возможно оксидов(Cu₂O, CuO), входят также малорастворимые комплексные соединения меди с МК.

Table 1
Mass fraction of copper (ω) in micropowders obtained by electrochemical and chemical methods

Таблица 1
Массовая доля меди(ω) в микропорошках, полученных электрохимическим и химическим способами

№	Раствор, из которого получено порошок и метод	ω (Cu) в порошке, вес. %
1	Раствор CuSO ₄ без добавок (электролиз)	99.7
2	(1) + МК (электролиз)	97.9
3	Раствор CuSO ₄ без добавок (цементация)	89.7
4	(3) + МК (цементация)	39.7

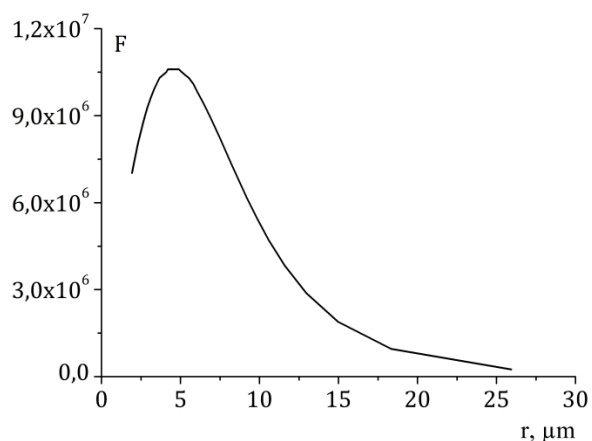


Fig. 2. The derived curve of particles of copper micropowder obtained by cementation from a solution CuSO_4 in the presence of maleic acid

Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц микропорошка меди, полученного цементацией из раствора CuSO_4 в присутствии МК

Для определения гранулометрического состава медьорганического порошка, полученного в присутствии МК, был проведен его дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам приведена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, по размерам частиц порошок достаточно однородный, при этом наиболее вероятный их радиус составил 4.5 мкм, минимальный – 1.9 мкм, а максимальный – 25.4 мкм.

На рис. 3а приведены микрофотографии медного порошка, полученного из индивидуального раствора CuSO_4 . Как видно, в осадке отсутствует кристалличность, он состоит из округлых частиц размером 10–20 мкм, в которых при большом увеличении различимы плотно агрегированные фрагменты диаметром около 1 мкм.

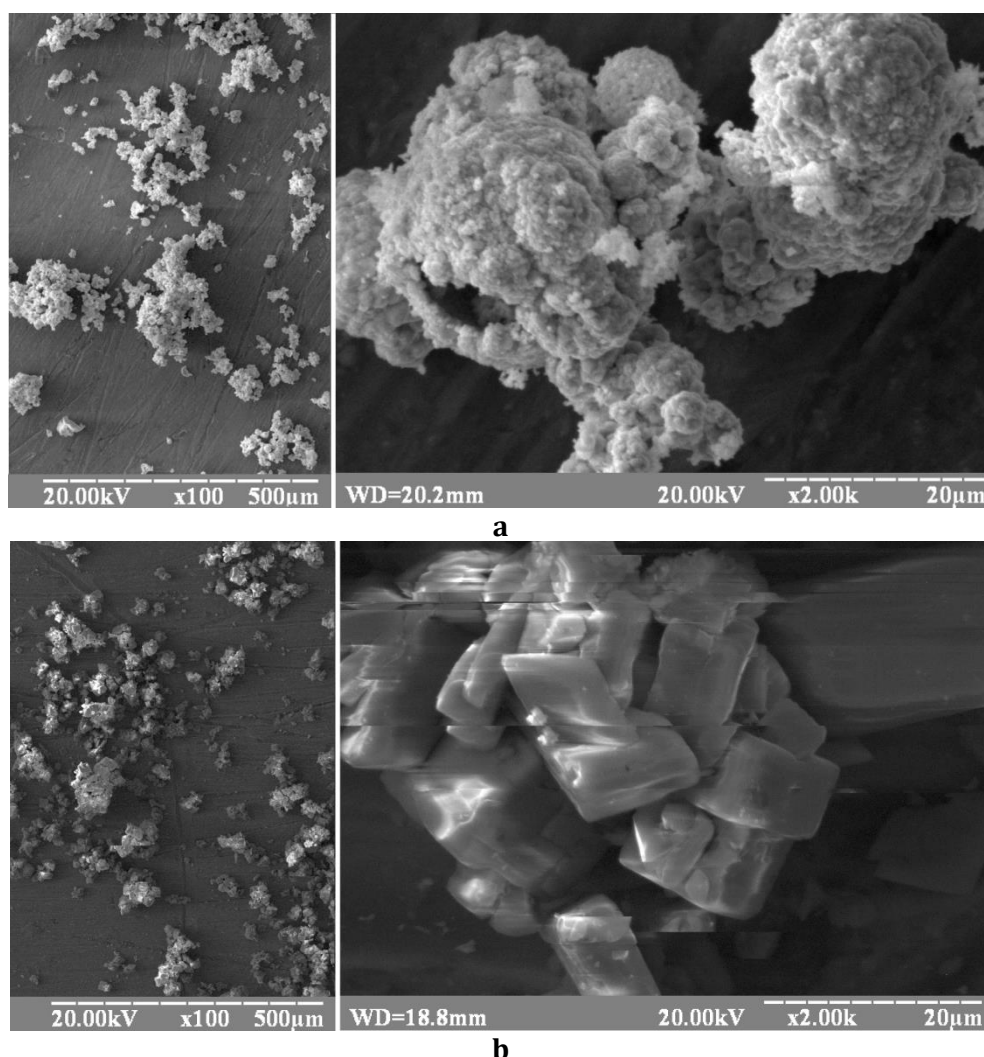
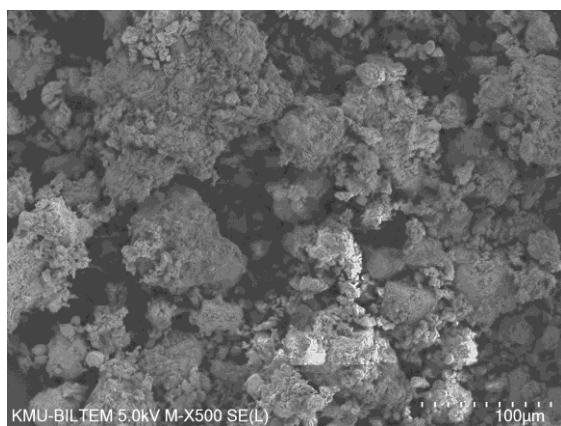


Fig. 3. The structure of copper powders obtained chemically from a pure solution CuSO_4 (a) and in the presence of maleic acid (b)

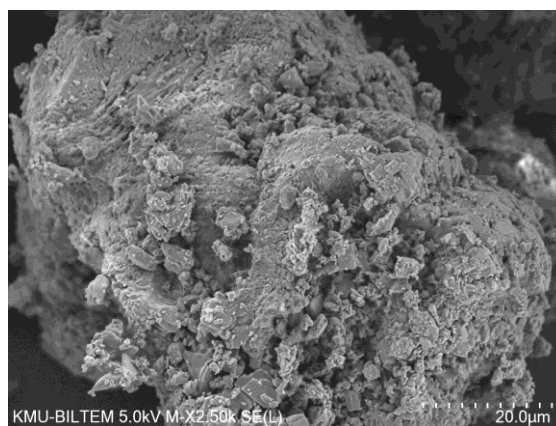
Рис. 3. Структура медных порошков, полученных химическим способом из чистого раствора CuSO_4 (а) и в присутствии МК (b)

Дисперсия, полученная в присутствии МК, состоит из кристаллических частиц ромбической формы размером около 10–20 мкм, а также более мелких образований, форму которых сложно определить (рис. 3b). На микрофотографиях этого порошка видны дефекты изображения, которые обусловлены сдвигом самых мелких частиц порошка во время сканирования пучком электронов. Это обуславливается взаимным отталкиванием частиц в процессе съемки по причине накопления на них одноименного отрицательного заряда, который не стекает на подложку. Такой эффект имеет место, когда объект исследования имеет диэлектрические свойства и служит подтверждением того, что в составе порошка присутствует неметаллическая компонента.

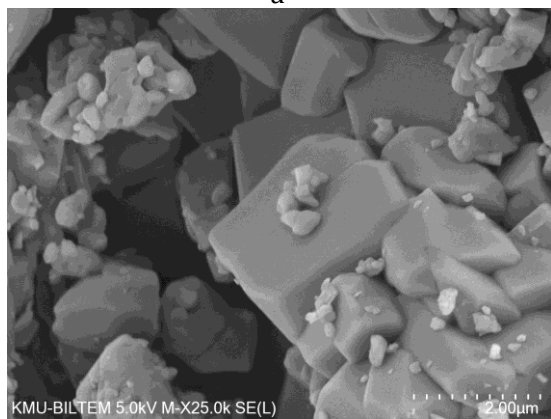
Более детально микроструктура медьорганического порошка, выделенного в присутствии МК, была исследована при помощи микроскопа HITACHI SU5000, оснащенного микроанализатором для проведения энергодисперсионной спектроскопии. Для получения качественного изображения было использовано напыление на образец золотой маски. Как видно (рис. 4a, 4b), структура порошка представляет собой аморфные конгломераты различной формы. При максимальном увеличении видно, что в состав порошка входят кристаллы неправильной формы с размерами 0.5 – 2 мкм, а также как отдельные, так и сросшиеся друг с другом мелкие аморфные частицы с размерами 20 – 50 нм (рис. 4c, 4d).



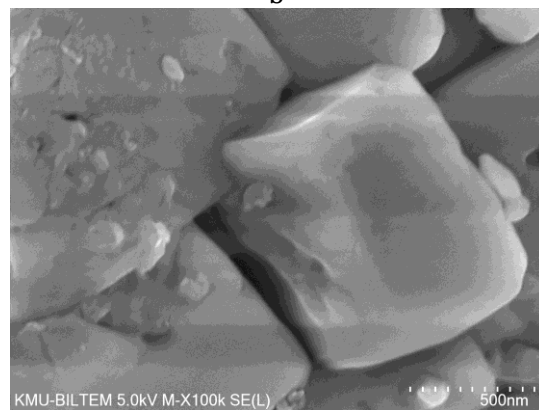
a



b



c



d

Fig. 4. The structure of organocopper powder obtained by a chemical method in the presence of maleic acid
Рис. 4. Структура медьорганического порошка, полученного химическим способом в присутствии МК

Для определения элементного состава частиц использован метод энергодисперсионной спектроскопии. В наблюдаемом поле выбирали определенные участки, и для них проводили спектральный анализ. Наиболее характерные из полученных результатов приведены на рис. 5.

В составе частиц было выявлено наличие атомов меди, углерода и кислорода. Результаты элементного анализа представлены в таблице 2. Атомы водорода в данном методе анализа не определяются.

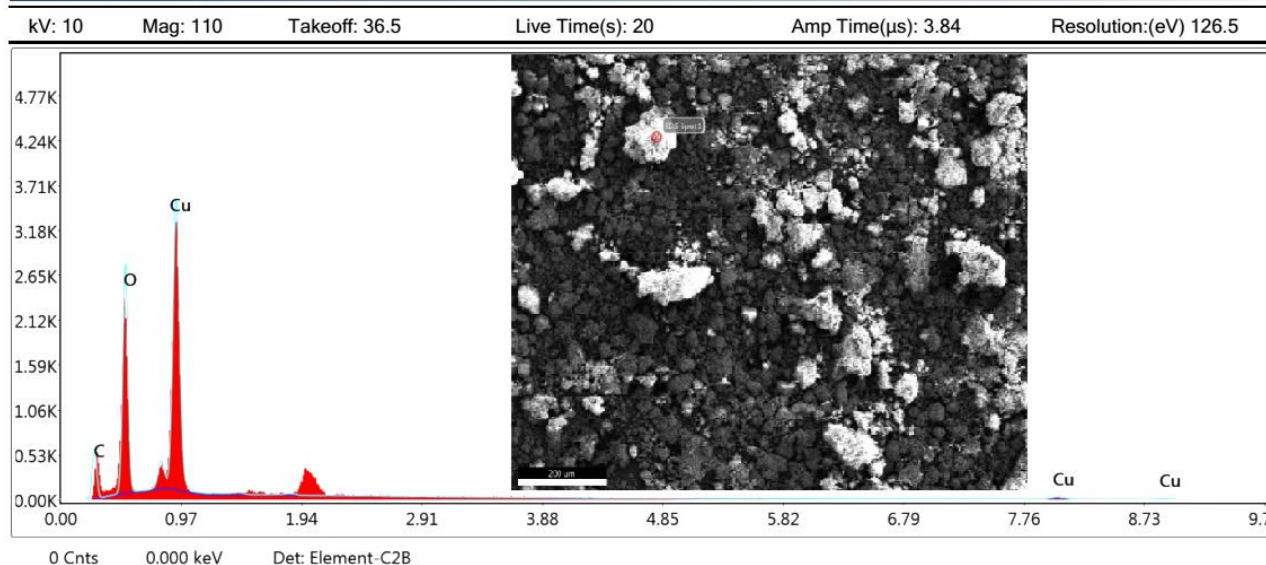


Fig. 5. The energy-dispersive x-ray spectrum and electronic photograph of powder particles obtained by a chemical method in the presence of maleic acid

Рис. 5. Энергодисперсионный спектр и электронная фотография частиц порошка, полученного химическим способом в присутствии МК

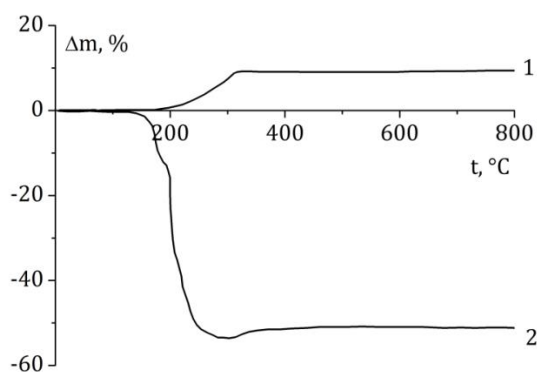
Table 2
Results of elemental analysis of organocopper powders obtained by a chemical method in the presence of maleic acid

Таблица 2
Результаты элементного анализа медьорганических порошков, полученных химическим способом в присутствии МК

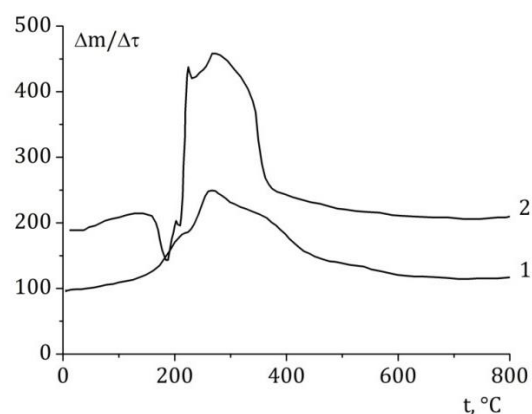
Элемент	Содержание, массовые %	Содержание, атомные %	Ошибка определения, %
C	9.35	22.83	10.58
O	25.76	47.22	6.60
Cu	64.90	29.96	3.84

Если сравнивать результаты элементного анализа выбранного фрагмента порошка с возможными модельными формами комплексов меди с МК, то получается близкое совпадение со структурами $[\text{Cu}^0(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $[\text{Cu}^+(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$, которые содержат 23.1 ат. % C, 46.2 ат. % O, 30.8 ат. % Cu.

Наличие молекул воды в составе комплексных частиц подтверждается данными термогравиметрии. На рис. 6 приведены дериватограммы, построенные для микропорошков, полученных химическим способом из раствора CuSO_4 , без МК и с МК.



a



b

Fig. 6. TG-curves (a) and DTA-curves (b) for copper powders obtained by a chemical method without maleic acid (1) and in the presence of maleic acid (2)

Рис. 6. TG-зависимости (a) и DTA-зависимости (b) для медных порошков, полученных химическим способом без МК (1) и в присутствии МК (2)

Из термогравиметрических TG-зависимостей, приведенных на рис. 6, видно, что порошок, полученный из раствора CuSO_4 , в интервале температур от 180 °C до 320 °C увеличивает свою массу на 9 %. Это, очевидно, связано с окислением металлической меди. На DTA-зависимости в этом интервале температур наблюдается три экзотермических пика – около 200 °C, при 260 °C и около 320 °C. Они могут отвечать процессам образования оксидов Cu_2O и CuO из меди и окисления Cu_2O до CuO .

По-другому ведет себя во время нагревания порошок, полученный в присутствии МК. На TG-зависимости при температурах 190–200 °C наблюдается перегиб, соответствующий потере около 15 % массы. По нашему мнению, при этих температурах из состава комплекса должна уходить вода. Если рассчитать уменьшение массы за счет потери воды частицей $[\text{Cu}^+(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$, то оно составит 16.7 %, что близко к полученным экспериментальным данным. Также на TG-зависимости наблюдается глубокий минимум,

связанный с существенной потерей массы, которая является максимальной при 290 °C и достигает 53 %. Это однозначно указывает на термическое разложение органической компоненты порошка и коррелирует с результатами количественного анализа меди в нем (39.7 %). После 290 °C масса несколько возрастает, что может быть связано с окислением металлической составляющей порошка.

Из DTA-зависимости видно, что уже с началом нагревания образец ведет себя экзотермически. Наблюдаются максимумы при 140 °C, 210 °C, 220 °C, 260 °C и скрытый максимум при 320 °C. Также наблюдаются эндотермические минимумы при температурах 180 °C и 240 °C.

Наличие пиков для обоих порошков при 260 °C указывает на идентичность процессов, которые проходят при этой температуре.

Конкретизировать возможный состав комплекса меди МК можно по результатам ИК-спектроскопии. На рис. 7 приведены спектры, полученные для медьорганического порошка и для сравнения – спектр самой МК.

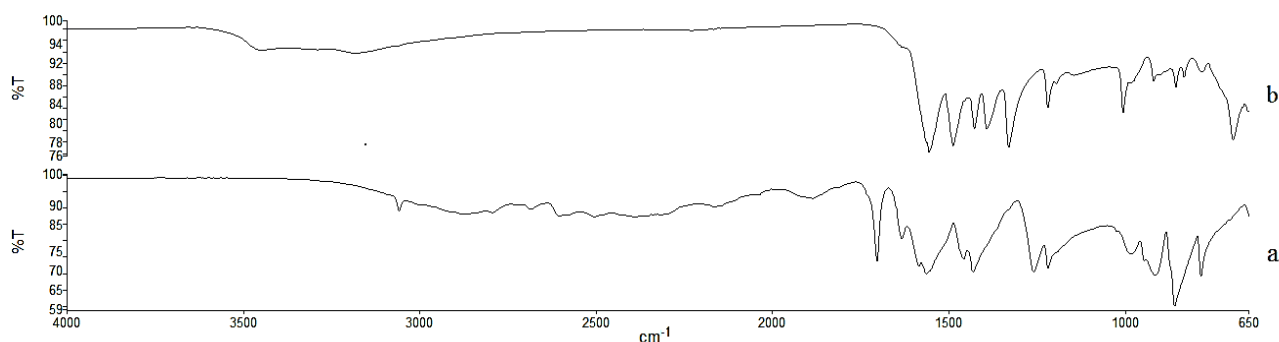


Fig. 7. The IR-spectra of maleic acid (a) and copper powder obtained by a chemical method in the presence of maleic acid (b)

Рис. 7. ИК-спектры МК (a) и медного порошка, полученного химическим способом в присутствии МК (b)

Образец МК: ИК спектр: 3150; 2900–2500; 1880; 1725; 1650; 1600; 1570; 1460; 1430; 1300; 1230; 980; 920; 890; 770 cm^{-1} .

В ИК-спектре МК наблюдаются: характерные пики в области 3150 ($\nu(\text{C-H})$) и 1650 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$) колебаний в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$ (под влиянием карбонильной группы положение полос поглощения двойной связи снижаются до 1650 cm^{-1}); широкая полоса валентных колебаний O-H в $-\text{COOH}$ группе 2500–2900 cm^{-1} ; валентное колебание карбоксильной группы $\text{C}=\text{O}$ в протонированной карбоксильной группе: 1725 cm^{-1} ; плоскостное деформационное

колебание C-O-H: 1430 cm^{-1} ; валентное колебание C-O: 1300 cm^{-1} ; внеплоскостное деформационное колебание O-H и C-O: 980 cm^{-1} .

Образец, полученный цементацией цинком раствора CuSO_4 с МК: ИК спектр: 3500; 3300; 1570; 1500; 1430; 1400; 1350; 1230; 1005; 920; 890; 770; 600 cm^{-1} .

Анализируемый продукт является комплексным соединением металла с лигандом через кислород карбоксильной группы. Наличие в МК двух карбоксильных групп обуславливает возможность образования комплексных соединений с

шестичленными циклами и бидентатной хелатной координацией по кислороду карбоксильной группы. На это указывает отсутствие полосы поглощения валентных колебаний C=O при 1725 см^{-1} , и появление полос антисимметричных валентных колебаний в области (ν_{asCOO}) 1570 см^{-1} и симметричных валентных колебаний около (ν_{sCOO}) 1350 см^{-1} . $\Delta = (\nu_{\text{asCOO}}) - (\nu_{\text{sCOO}}) = 1570 - 1350 = 220\text{ см}^{-1}$. Появляются и валентные колебания O-M в области 600 см^{-1} . Происходят изменения в высокочастотной области: исчезают полосы 3150 и $2500-2900\text{ см}^{-1}$ и появляются в области 3500 и 3300 см^{-1} , что характерно для валентных колебаний OH-групп воды.

Выводы

При электрохимическом выделении осадков меди из кислого раствора CuSO_4 в присутствии малеиновой кислоты формируется мелкокристаллический порошок с размером частиц до 1 мкм с высоким содержанием металла ($97.9\text{ вес. \%}$). При восстановлении Cu^{2+} -ионов из такого раствора химическим способом, синтезируется металлорганическая дисперсия, в которой содержание металла снижается до $39.7\text{ вес. \%}$. Структура полученного микропорошка представляет собой аморфные конгломераты различной формы. Исходя из результатов определения их элементного состава (C – $9.35\text{ вес. \%}$, O – $25.76\text{ вес. \%}$, Cu – $64.9\text{ вес. \%}$), данных термогравиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что основным компонентом металлорганической дисперсии является комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Prof. Dr. Ibrahim Yilmaz и Dr. Faruk Özel (Университет Караманоглу Мехметбей, Караман, Турция) за помощь в проведении спектральных и микроскопических исследований.

Bibliography

- [1] Chauhan P. K. Microstructural examination of aluminium-copper functionally graded material developed by powder metallurgy route / P. K. Chauhan, S. Khan // *Materials Today*. – 2019. – P. 1–5.
- [2] Effect of yttrium on properties of copper prepared by powder metallurgy / Z. Xiao, H. Geng, C. Sun [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – P. 1–8.
- [3] Graphene nanosheet as reinforcement in copper matrix composite by using powder metallurgy method / N. V. Ponraj, A. Azhagurajan, S. C. Vettivel, / *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – Vol. 6. – P. 190–196.

- [4] Кунтій О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О.І. Кунтій. – Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.
- [5] Пат. 2401288 С2 Російська федерація, С09D 133/06, С09D 5/16. Состав краски против обрастания с высоким содержанием нелетучих компонентов/ Такахару Д., Масааки О., Джуджи Н., Макото Т. (JP); заявник та патентовласник Чугоку Марине Пейнтс (JP) – № 2008130640/05; заявл. 10.02.2010; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 18. – 65 с.
- [6] Влияние тонкодисперсной суспензии на основе металл/углеродного нанокompозита меди на посевные качества семян *Pinus Silvestris* L. / А. Корепанов, Н.М. Чиркова, В.А. Руденок, // *Вестник Удмуртского университета «Биология. Науки о земле»*. – 2013. – Т. 2. – С. 3–7.
- [7] Corrosion resistance and antibacterial properties of copper coating deposited by cold gas spray F. S. Silva, Cinca N. et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 361. – P. 292–301.
- [8] Antibacterial activity of ultra-small copper oxide (II) nanoparticles synthesized by mechanochemical processing against *S. Aureus* and *E. Coli* / S. M. Javadhesari, S. A. Mohammadnejad, M. R. Akbarpour // *Materials Science & Engineering C*. – 2019. – Vol. 105. – P. 1–10.
- [9] Antibacterial mechanisms of various copper species incorporated in polymeric nanofibers against bacteria / D. Phan, N. Dorjjugder // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 25. – P. 1–27.
- [10] Eshkalak S. K. A novel surface modification of copper(II) phthalocyanine with ionic liquids as electronic ink / S. K. Eshkalak, M. Khatibzadeh, E. Kowsari, // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 154. – P. 296–302.
- [11] Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв / *Український хімічний журнал*. – 2013 – Т. 79, №3. – С. 51–58.
- [12] Электроосаждение меди в присутствии п-связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стець, А. И. Шукин // *Сучасні проблеми електрохімії: Освіта, наука, виробництво. Збірник наукових праць*. – 2015. – С. 234–235.
- [13] Yanchak A. I. The first Copper(I) Halide π -complexes with allyl derivatives of urea and parabanic acid / A. I. Yanchak, Y. I. Slyvka, V. V. Kinzhybalo, // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2019. – No.3. – P. 67–73.
- [14] Slyvka Y. I. Copper(I) Chloride π -complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features / Y. I. Slyvka, B. R. Ardan, M. G. Mys'kiv // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Vol. 59, No. 2. – P. 388–394.
- [15] Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, Y. Slyvka [et al.] // *Acta Cryst.* – 2017. – Vol. 73. – C. 1–11.
- [16] Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов / Е. В. Гарасько, М. В. Тесакова, С. А. Чуловская, В. И. Парфенюк // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*. – 2008. – Т. 51. – С. 116–119.

- [17] Bararunyeretse P. Interactive Effect of Copper and Its Mineral Collectors on Soil Microbial Activity / P. Bararunyeretse, H. O. Beckford, H. Ji // *Open Journal of Soil Science*. – 2019. – Vol. 9. – P. 47–64.
- [18] Полова Ж. М. Дослідження антимікробної активності цитратів срібла та міді з метою розробки фармацевтичних препаратів / Ж. М. Полова // *Актуальні питання фармацевтичної медичної науки та практики*. – 2016. – Т. 20, № 1. – С. 71–74.
- [19] Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents / C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 815–862.
- [20] Мікробіологічні властивості дисперсії на основі міді, отриманої катодним осадженням в присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець [та ін.] // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія*. – 2014. – Т. 22, № 2. – С. 47–51.
- [21] Features of (dπ-π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.
- [22] Shwartzsentrapp G. Complexometric Titration / G. Shwartzsentrapp, G. Flashka // *Khimiya*. – 1970. – P. 180–181.
- [23] Morphological granulometric analysis of sediment images / Y. Balagurunathan, E. Dougherty, S. Frančišković-Bilinski [et al.] // *Image Anal Stereol.* – 2001. – Vol. 20. – P. 87–99.
- [24] Акпанбаев Р. С. Исследование процесса электролитического получения мелкодисперсного медного порошка в присутствии модифицирующих органических соединений: дисс. доктора философии / Акпанбаев Ринат Серикович. – Алмааты. – 2013. – С. 115.
- [25] Viswanath S. G. Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid / S. G. Viswanath, M. M. Jachak // *Metall. Mater. Eng.* – 2013. – Vol. 19, No. 2. – P. 119–135.
- [7] Silva, F. S., Cinca, N., Dosta, S., Cano, I. G., Guilemany, J. M., Caires, C. S. A., Limac, A. R., Silvac, C. M., Oliveira, S. L., Caires, A. R. L., Benedetti, A. V. (2019). Corrosion resistance and antibacterial properties of copper coating deposited by cold gas spray. *Surface and Coatings Technology*, 361, 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.029>
- [8] Javadhesari, S. M., Alipour, S., Mohammadnejad, S., Akbarpour, M. R. (2019). Antibacterial activity of ultra-small copper oxide (II) nanoparticles synthesized by mechanochemical processing against *S. aureus* and *E. coli*. *Materials Science and Engineering: C*, 105, 110011. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110011>
- [9] Phan, D. N., Dorjjugder, N., Saito, Y., Khan, M. Q., Ullah, A., Bie, X., Taguchi, G., Kim, I. S. (2020). Antibacterial mechanisms of various copper species incorporated in polymeric nanofibers against bacteria. *Materials Today Communications*, 25, 101377. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101377>
- [10] Eshkalak, S. K., Khatibzadeh, M., Kowsari, E., Chinnappan, A., Ramakrishna, S. (2018). A novel surface modification of copper(II) phthalocyanine with ionic liquids as electronic ink. *Dyes and Pigments*, 154, 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.01.030>
- [11] Vargalyuk V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Balalaev, O. K. (2013). Structure and properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions containing acrylic acid and acrylamide. *Ukrainian Chemical Journal*, 79(3), 51–58.
- [12] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2015). Electrodeposition of copper in the presence of π-binding organic compounds. *Modern problems of electrochemistry*, 234–235.
- [13] Yanchak, A. I., Slyvka, Y. I., Kinzhybalov, V. V., Bednarchuk, T. J., Myskiv, M. G. (2019). The First Copper(I) Halide π-Complexes with Allyl Derivatives of Urea and Parabanic Acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3, 67–73. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-67-73>
- [14] Slyvka, Y. I., Ardan, B. R., Mys'kiv, M. G. (2018). Copper(I) Chloride π-Complexes with 2,5-Bis (Allylthio)-1,3,4-Thiadiazole: Synthesis and Structural Features. *Journal of Structural Chemistry*, 59(2), 388–394. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020191>
- [15] Ardan, B., Kinzhybalov, V., Slyvka, Y., Shyyka, O., Lukyanov, M., Lis, T., Myskiv, M. (2017). Ligand-forced dimerization of copper (I)-olefin complexes bearing a 1, 3, 4-thiadiazole core. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73(1), 36–46. <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
- [16] Garasko, E. V., Tesakova, M. V., Chulovskaya, S. A., Parfenyuk, V. I. (2008). Application of nanosized copper-containing powders as effective biocidal preparations. *Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 51(10), 116–119.
- [17] Bararunyeretse, P., Beckford, H. O., Ji, H. (2019). Interactive Effect of Copper and Its Mineral Collectors on Soil Microbial Activity — A Microcalorimetric Analysis. *Open Journal of Soil Science*, 9(3), 47–64. <https://doi.org/10.4236/ojss.2019.93003>
- [18] Polova, Zh. M., Polova, Zh. N. (2016). Pre-treatment of antimicrobial activity of citrates of the medium and medium with the introduction of pharmaceutical

References

- [1] Chauhan, P. K., Khan, S. (2020). Microstructural examination of aluminium-copper functionally graded material developed by powder metallurgy route. *Materials Today: Proceedings*, 25, 833–837. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.007>
- [2] Xiao, Z., Geng, H., Sun, C., Jia, P., Luo, H. (2015). Effect of yttrium on properties of copper prepared by powder metallurgy. *Advanced Powder Technology*, 26(4), 1079–1086. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.05.003>
- [3] Ponraj, N. V., Azhagurajan, A., Vettivel, S. C., Shajan, X. S., Nabhiraj, P. Y., Sivapragash, M. (2017). Graphene nanosheet as reinforcement agent in copper matrix composite by using powder metallurgy method. *Surfaces and Interfaces*, 6, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.01.010>
- [4] Kuntiy, O. I. (2008). Electrochemistry and morphology of dispersed metals. *Lviv: NU«LP»*.
- [5] Dume, T., Oya, M., Niimoto, D., Tsuboy, M. (2010). Antifouling paint formulation with a high non-volatile content. *Russian Patent No. 2401288 C2. Russian*.
- [6] Korepanov, D. A., Chirkova, N. M., Rudenok, V. A., Grabovsky, I. V., Sergeeva, E. A. (2013). Influence of a finely dispersed suspension based on a metal / carbon

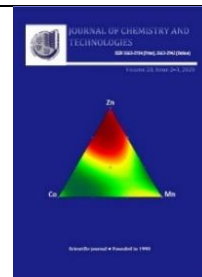
- preparations. *Actual nutrition of pharmaceutical and medical science and practice*, 1, 71–74. <http://dx.doi.org/10.14739/2409-2932.2016.1.61435>
- [19] Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F., Marzano, C. (2014). Advances in copper complexes as anticancer agents. *Chemical reviews*, 114(1), 815–862. <https://doi.org/10.1021/cr400135x>
- [20] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Stets, N. V., Shchukin, A. I. (2014). Microbiological properties of copper-based dispersion obtained by cathode precipitation in the presence of acrylic acid. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, 22(2), 47–51. <https://doi.org/10.15421/081420>
- [21] Vargalyuk, V. V., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., & Glushkov, V. N. (2019). Features of (dπ-pπ)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>
- [22] Shwartsenbakh, G., Flashka, G. (1970). Complexometric Titration. Moscow, *Khimiya*, 180–181.
- [23] Balagurunathan, Y., Dougherty, E. R., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Vdović, N. (2001). Morphological granulometric analysis of sediment images. *Image Analysis & Stereology*, 20(2), 87–99. <https://doi.org/10.5566/ias.v20.p87-99>
- [24] Akpanbaev, R. S. (2013). [Investigation of the process of electrolytic production of finely dispersed copper powder in the presence of modifying organic compounds] (Unpublished PhD dissertation). Almaaty (in Russian).
- [25] Viswanath, S. G., Jachak, M. M. (2013). Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid. *Metallurgical and Materials Engineering*, 19(2), 119–135.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.567.5

SOME REACTIONS OF *N*-{3-[(ARYL-1-SULFONYL)IMINO]-6-OXOCYCLOHEXA-1,4-DIENE-1-YL}BENZAMIDES

Svetlana A. Konovalova,¹ Anatoly P. Avdeenko^{1,*} Igor Yu. Yakymenko²

¹ Donbas State Engineering Academy, 72 Akademichna Str., Kramatorsk-13, 84313, Ukraine

² Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Av., Dnipro, 49005, Ukraine

Received 9 November 2020; accepted 18 November 2020; available online 9 January 2021

Abstract

N-{3-[(Aryl-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamides have been synthesized by the reaction of the corresponding *N*-(4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-ylidene)arylsulfonamides with *N*-chloramides with a ratio of reagents 1:2 in a solution of propan-2-one in the presence of triethylamine. The products of addition of hydrogen halides with the entry of halogen atoms in position 4 or 5 of the quinoid ring have been obtained as a result of hydrochlorination and hydrobromination of *N*-{3-[(aryl-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamides. The possibility of hydrohalogenation and thiocyanation of these benzamides is determined by a steric factor. The presence of bulk substituents in the quinoid ring does not allow the introduction of a halogen atom in the 2 position of the quinoid ring. The product of aromatization of the quinoid cycle, *N*-{2-hydroxy-3,4-dimethyl-5-[(4-methylbenzene-1-sulfonyl)amino]phenyl}-4-methylbenzamide, was only obtained as a result of the action of hydrogen halides on 4-methyl-*N*-{4,5-dimethyl-3-[(4-methylbenzene-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamide. The thiocyanate ion addition product was obtained only for 4-chloro-*N*-{4-methyl-3-[(4-methylbenzene-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamide, which has a free *ortho*-position relative to the carbonyl carbon of the quinoid ring. The activities *Insulysin inhibitor*, *CTGF expression inhibitor*, *Glutamyl endopeptidase II inhibitor*, *Transcription factor STAT3 inhibitor* are possible for the products of hydrohalogenation and thiocyanation of *N*-{3-[(aryl-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamides.

Keywords: benzamide; quinone imine; hydrochlorination; hydrobromination; thiocyanate addition; bioactivity; thiocyanate; addition of hydrogen halides.

ДЕЯКІ РЕАКЦІЇ *N*-{3-[(АРИЛ-1-СУЛЬФОНІЛ)ІМІНО]-6-ОКСОЦИКЛОГЕКСА-1,4-ДІЕН-1-ІЛ}БЕНЗАМІДІВ

Світлана О. Коновалова,¹ Анатолій П. Авдєєнко,¹ Ігор Ю. Якименко²

¹Донбаська державна машинобудівна академія, вул. Академічна, 72, Краматорськ-13, 84313, Україна

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

Анотація

N-{3-[(Арил-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміди синтезовано за реакцією відповідних *N*-(4-оксоциклогекса-2,5-дієн-1-ілідєн)арилсульфонамідів з *N*-хлорамідами зі співвідношенням реагентів 1:2 у розчині пропан-2-ону за присутності триетиламіну. У результаті гідрохлорування і гідробромовання *N*-{3-[(арил-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів отримано продукти приєднання галогеноводнів зі входженням атомів галогену у положення 4 або 5 хіноїдного ядра. Можливість перебігу гідрогалогенування і роданування даних бензамідів визначається стеричним фактором. Наявність об'ємних замісників у хіноїдному ядрі не дозволяє ввести атом галогену у 2 положення хіноїдного ядра – в результаті дії галогеноводнів на 4-метил-*N*-{4,5-диметил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамід отримано тільки продукт ароматизації хіноїдного циклу – *N*-{2-гідрокси-3,4-диметил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)аміно]феніл}-4-метилбензамід. Продукт приєднання тіоціанат-іону отримано тільки для 4-хлор-*N*-{4-метил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміду, який має вільне *орто*-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону хіноїдного ядра. Для продуктів гідрогалогенування і роданування *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів можливий прояв активностей *Insulysin inhibitor*, *CTGF expression inhibitor*, *Glutamyl endopeptidase II inhibitor*, *Transcription factor STAT3 inhibitor*.

Ключові слова: бензамід; хінонімін; гідрохлорування; гідробромовання; приєднання тіоціанату; біологічна активність; тіоціанат; приєднання галогеноводнів.

Corresponding author: tel.: +380660261079; e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082026

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ N-{3-[(АРИЛ-1-СУЛЬФОНИЛ)ИМИНО]-6-ОКСОЦИКЛОГЕКСА-1,4-ДИЕН-1-ИЛ}БЕНЗАМИДОВ

Светлана А. Коновалова,¹ Анатолий П. Авдеенко,¹ Игорь Ю. Якименко²

¹Донбасская государственная машиностроительная академия, ул. Академическая, 72, Краматорск-13, 84313, Украина

²ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина

Аннотация

N-{3-[(Арил-1-сульфонил)имино]-6-оксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}бензамиды синтезированы по реакции соответствующих N-(4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)арилсульфонамидов с N-хлорамидами с соотношением реагентов 1:2 в растворе пропан-2-она в присутствии триэтиламина. В результате гидрохлорирования и гидробромирования N-{3-[(арил-1-сульфонил)имино]-6-оксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}бензамидов получены продукты присоединения галогеноводородов с вхождением атомов галогена в положение 4 или 5 хиноидного ядра. Возможность гидрогалогенирования и роданирования данных бензамидов определяется стерическим фактором. Наличие объемных заместителей в хиноидном ядре не позволяет ввести атом галогена во 2 положение хиноидного ядра – в результате действия галогеноводородов на 4-метил-N-{4,5-диметил-3-[(4-метилбензен-1-сульфонил)имино]-6-оксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}бензамид получен только продукт ароматизации хиноидного цикла – N-{2-гидрокси-3,4-диметил-5-[(4-метилбензен-1-сульфонил)амино]фенил}-4-метилбензамид. Продукт присоединения тиоцианат-иона получен только для 4-хлор-N-{4-метил-3-[(4-метилбензен-1-сульфонил)имино]-6-оксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}бензамида, который имеет свободное *орто*-положение по отношению к карбонильному атому углерода хиноидного ядра. Для продуктов гидрогалогенирования и роданирования N-{3-[(арилсульфонил)имино]-6-оксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}бензамидов возможно проявление активностей *Insulysin inhibitor*, *CTGF expression inhibitor*, *Glutamyl endopeptidase II inhibitor*, *Transcription factor STAT3 inhibitor*.

Ключевые слова: бензамид; хинонимин; гидрохлорирование; гидробромирование; присоединение тиоцианата; биологическая активность; тиоцианат; присоединение галогеноводородов.

Вступ

Останнім часом особливу увагу у світі приділяють пошуку нових лікарських препаратів – це дуже довготривала і трудомістка процедура. На першому етапі таких досліджень важливе значення мають умови синтезу необхідних сполук, оскільки складність процедури отримання цільових сполук може знівелювати їх значну біологічну активність.

Зараз у клінічній розробці знаходиться значна кількість ліків і ліків-кандидатів, що містять атоми галогену [1]. Багато природних сполук, що містять у своїй структурі галогени, показують високу біологічну активність [2]. Деякі сполуки з атомами галогенів у своєму складі виявляють канцерогенні властивості [3], показують пестицидну [4], інсектицидну, фунгіцидну та гербіцидну активності [5]. Галоїдаміни та похідні на їх основі використовуються для створення синтетичних фармакологічно активних сполук, зокрема, нейролептиків, транквілізаторів, спазмолітиків, ноотропів, антигістамінних препаратів тощо [6].

Одним з простих методів введення атомів галогенів являється галогенування [7–9] і гідрогалогенування [9] хиноїдних систем. Галогенування дозволяє отримати більш широкий спектр продуктів – продукти зі збереженням хиноїдної будови, продукти ароматизації, циклізації, але при цьому досить

складно контролювати процеси, що перебігають у реакційному середовищі [7; 9]. Гідрогалогенування дозволяє ввести атоми галогену в строго визначене положення, при цьому цільові продукти утворюються з великими виходами і практично не потребують перекристалізації [9].

Одним із простих методів отримання нових біологічно активних сполук на основі N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів є їх роданування, яке, в залежності від будови вихідного хіноніміну, дозволяє отримати як продукти приєднання тіоціанат-іону, так і продукти циклізації – похідні 5-аміно-1,3-бензоксазол-2-тіону або 5-аміно-1,3-бензоксатіол-2-ону [10]. Останні можуть проявляти імуномодельючу [11], антиокисну дію [12], виступати в якості інгібіторів ферментів моноаміноксидази, які вважаються корисними терапевтичними засобами і використовуються в клініці для лікування депресивних захворювань і хвороби Паркінсона [13]. Тіоціанат-іон має велике значення для біохімічних процесів в живих організмах [14]. Раніше були виділені природні сполуки, які містять тіоціанат-групу і проявляють високу біологічну активність [15]. Деякі синтезовані сполуки з тіоціанат-групою мають антимікробні властивості [16], проявляють гербіцидну, гіполіпідемічну, протиракову, протигрибкову, антимікробну активності [17].

Раніше було синтезовано нові похідні *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів – *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміди [18]. Бензамід та його похідні також проявляють широкий спектр біологічної активності, зокрема, протимікробну, знеболюючу, протизапальну, протипухлинну, серцево-судинну [19; 20], тому слід очікувати, що введення атомів галогенів або тіоціанат-групи до структури даних сполук може привести до розширення їх біологічної активності.

Слід зазначити, що реакційну здатність *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів раніше не досліджували. У зв'язку з цим, актуальним є встановлення особливостей гідрогалогенування і роданування *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів і отримання продуктів цих реакцій, які є потенційними біологічно активними сполуками.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ^1H записані на спектрометрі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС. ІЧ спектри записані на спектрометрі UR-20 в таблетках КВг. Аналіз чистоти вихідних сполук **1a**, **b**, **3**, **5** та продуктів їх реакцій проводили методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254. Для сполук **1a**, **b**, **3**, **5** в якості розчинника використовували хлороформ, елюент – система розчинників бензен-гексан, 10 : 1. Для сполук **2a**, **b**, **4a**, **b**, **6**, **7** в якості розчинника використовували пропан-2-он, елюент – система розчинників бензен-етилацетат, 10:1. Прояв УФ-світлом.

N*-{3-[(Арил-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміди **1a**, **b**, **3**, **5* синтезовано за реакцією відповідних *N*-(4-оксоциклогекса-2,5-дієн-1-іліден)арилсульфонамідів з *N*-хлорамідами зі співвідношенням реагентів 1:2 у розчині пропан-2-ону за присутності триетиламіну за методикою [30].

4-Хлор-*N*-{3-[(4-хлорбензен-1-сульфоніл)іміно]-5-метил-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамід **1a.** Вихід 67 %, помаранчеві кристали, т. пл. 175–179 °С.

^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3), δ , м.ч. (J, Гц): *E*-ізомер, 2.17 (3H, с, Me^5), 7.55 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, J = 9.3), 7.57 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$, J = 9.0), 7.96 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, J = 9.3), 7.95 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$, J = 9.0), 8.05 (1H, роз.с, H^2), 8.94 (1H, роз.с, H^4), 9.15 (1H, роз.с, NH); *Z*-ізомер, 2.11 (3H, с, Me^5), 6.82 (1H, роз.с, H^4), 7.55 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, J = 9.3), 7.57

(2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$, J = 9.0), 7.96 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, J = 9.3), 7.97 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$, J = 9.0), 9.02 (1H, роз.с, H^2), 9.09 (1H, роз.с, NH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 53.32, H 3.19, Cl 15.85, N 6.15, S 7.10. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: C 53.46, H 3.14, Cl 15.78, N 6.23, S 7.14.

4-Метил-*N*-{5-метил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамід **1b.** Вихід 55 %, помаранчеві кристали, т. пл. 210–211 °С.

^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3), δ , м.ч. (J, Гц): *E*-ізомер, 2.18 (3H, с, Me^5), 2.44 (3H, с, Me, Ts), 2.46 (3H, с, Me, 4-TolCO), 7.34 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, Ts, J = 9.3), 7.35 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4-TolCO, J = 9.0), 7.82 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, Ts, J = 9.3), 7.91 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4-TolCO, J = 9.0), 8.06 (1H, роз.с, H^2), 8.95 (1H, роз.с, H^4), 9.09 (1H, роз.с, NH); *Z*-ізомер, 2.10 (3H, с, Me^5), 2.44 (3H, с, Me, Ts), 2.46 (3H, с, Me, 4-Tol), 6.83 (1H, роз.с, H^4), 7.34 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, Ts, J = 9.3), 7.35 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4-TolCO, J = 9.0), 7.76 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, Ts, J = 9.3), 7.96 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4-TolCO, J = 9.0), 9.02 (1H, роз.с, H^2), 9.09 (1H, роз.с, NH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 64.52, H 5.00, N 6.95; S 7.78. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: C 64.69, H 4.94, N 6.86; S 7.85.

***N*-{4-Метил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}-4-хлорбензамід **3**.** Вихід 65 %, яскраво-жовті кристали, т. пл. 232–235 °С.

^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3), δ , м.ч. (J, Гц): 2.14 (3H, с, Me^4), 2.44 (3H, с, Me, Ts), 6.60 с (1H, H^5), 7.32 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, Ts, J = 9.3), 7.57 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$, J = 9.0), 7.82 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, Ts, J = 9.3), 7.95 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$, J = 9.0), 8.96 (1H, роз.с, NH), 9.11 (1H, с, H^2).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 58.76, H 4.07, Cl 8.19, N 6.62; S 7.55. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: C 58.81, H 4.00, Cl 8.27, N 6.53; S 7.48.

4-Метил-*N*-{4,5-диметил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамід **5.** Вихід 85 %, яскраво-помаранчеві кристали, т. пл. 228–229 °С.

^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3), δ , м.ч. (J, Гц): 2.09 (3H, с, Me^5), 2.11 (3H, с, Me^4), 2.44 (3H, с, Me, Ts), 2.45 (3H, с, Me, 4-TolCO), 7.32 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, Ts, J = 8.1), 7.33 (2H, д, $\text{H}^{3,5}$, 4-TolCO, J = 7.8), 7.82 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, Ts, J = 8.1), 7.97 (2H, д, $\text{H}^{2,6}$, 4-TolCO, J = 7.8), 9.04 (1H, роз.с, NH), 9.08 (1H, с, H^2).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 65.45, H 5.29, N 6.59, S 7.55. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: C 65.38, H 5.25, N 6.63, S 7.59.

Загальна методика гідрохлорування *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів 1a, b, 3, 5. До розчину 0.6 ммоль вихідного бензаміду в 10 мл хлороформу пропускали осушений газоподібний хлороводень до знебарвлення розчину і залишали на добу за кімнатної температури. Після випаровування хлороформу осад декілька разів промивали водою.

4-Хлор-*N*-{4-хлор-5-[(4-хлорбензен-1-сульфоніл)аміно]-2-гідрокси-3-метилфеніл}бензамід 2a. Вихід 59 %, безбарвні кристали, т. пл. 200–202 °C.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.ч. (J, Гц): 2.18 (3H, с, Me³), 7.31 (1H, с, H⁶), 7.60 (2H, д, H^{3,5}, 4-ClC₆H₄SO₂, J = 8.4), 7.64 (2H, д, H^{3,5}, 4-ClC₆H₄CO, J = 7.8), 7.66 (2H, д, H^{2,6}, 4-ClC₆H₄CO, J = 7.8), 8.00 (2H, д, H^{2,6}, 4-ClC₆H₄SO₂, J = 8.4), 9.49 (1H, с, NH), 9.90 (1H, с, NH), 10.01 (1H, с, OH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 49.53, H 3.16, Cl 21.85, N 5.70, S 6.68. C₂₀H₁₅Cl₃N₂O₄S. Розраховано, %: C 49.45, H 3.11, Cl 21.90, N 5.77, S 6.60.

4-Хлор-*N*-{3-хлор-2-гідрокси-4-метил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)аміно]феніл}бензамід 4a. Вихід 89 %, безбарвні кристали, т. пл. 220–221 °C.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.ч. (J, Гц): 1.93 (3H, с, Me⁴), 2.35 (3H, с, Me, Ts), 7.12 с (1H, H⁶), 7.35 (2H, д, H^{3,5}, 4-ClC₆H₄CO, J = 8.1), 7.52 (2H, д, H^{2,6}, 4-ClC₆H₄CO, J = 8.1), 7.62 (2H, д, H^{3,5}, Ts, J = 8.4), 7.99 (2H, д, H^{2,6}, Ts, J = 8.4), 9.56 (1H, с, NH), 9.76 (1H, роз.с, NH), 9.97 (1H, с, OH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 54.27, H 3.95, Cl 15.18, N 5.98, S 6.82. C₂₁H₁₈Cl₂N₂O₄S. Розраховано, %: C 54.20, H 3.90, Cl 15.24, N 6.02, S 6.89.

***N*-{2-Гідрокси-3,4-диметил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)аміно]феніл}-4-метилбензамід 6.** Вихід 52 %, безбарвні кристали, т. пл. 196–198 °C.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.ч. (J, Гц): 1.80 (3H, с, Me³), 2.05 (3H, с, Me⁴), 2.35 (3H, с, Me, Ts), 2.39 (3H, с, Me, 4-TolCO), 7.02 (1H, с, H⁶), 7.32 (2H, д, H^{3,5}, Ts, J = 7.8), 7.33 (2H, д, H^{3,5}, 4-TolCO, J = 8.1), 7.51 (2H, д, H^{2,6}, 4-TolCO, J = 8.1), 7.90 (2H, д, H^{2,6}, Ts, J = 7.8), 9.06 (1H, роз.с, NH), 9.34 (1H, роз.с, NH), 9.97 (1H, с, OH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 65.15, H 5.72, N 6.64, S 7.45. C₂₃H₂₄N₂O₄S. Розраховано, %: C 65.07, H 5.70, N 6.60, S 7.55.

Загальна методика гідробромовування *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогек-

са-1,4-дієн-1-іл}бензамідів 1a, b, 3, 5. До розчину 0.6 ммоль вихідного бензаміду в 10 мл етанової кислоти додавали 0.1 мл 47 %-го водного розчину бромоводню. Реакційну суміш перемішували при нагріванні до 80 °C до знебарвлення розчину. Осад, що випадав, відфільтровували і промивали водою.

***N*-{4-Бром-2-гідрокси-3-метил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)аміно]феніл}-4-метилбензамід 2b.** Вихід 66 %, безбарвні кристали, т. пл. 218–220 °C.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.ч. (J, Гц): 2.24 (3H, с, Me³), 2.35 (3H, с, Me, Ts), 2.39 (3H, с, Me, 4-TolCO), 7.33 (1H, с, H⁶), 7.35 (2H, д, H^{3,5}, Ts, J = 7.8), 7.55 (2H, д, H^{3,5}, 4-TolCO, J = 7.5), 7.69 (2H, д, H^{2,6}, 4-TolCO, J = 7.5), 7.89 (2H, д, H^{2,6}, Ts, J = 7.8), 9.55 (1H, с, NH), 9.68 (1H, с, NH), 9.95 (1H, с, OH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 53.88, H 4.28, Br 16.45, N 5.78, S 6.49. C₂₂H₂₁BrN₂O₄S. Розраховано, %: C 53.99, H 4.33, Br 16.33, N 5.72, S 6.55.

***N*-{3-Бром-2-гідрокси-4-метил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)аміно]феніл}-4-хлорбензамід 4b.** Вихід 66 %, безбарвні кристали, т. пл. 231–233 °C.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.ч. (J, Гц): 1.99 (3H, с, Me⁴), 2.36 (3H, с, Me, Ts), 7.11 с (1H, H⁶), 7.34 (2H, д, H^{3,5}, 4-ClC₆H₄CO, J = 8.1), 7.53 (2H, д, H^{2,6}, 4-ClC₆H₄CO, J = 8.1), 7.61 (2H, д, H^{3,5}, Ts, J = 8.4), 7.99 (2H, д, H^{2,6}, Ts, J = 8.4), 9.59 (1H, с, NH), 9.76 (1H, роз.с, NH), 10.03 (1H, с, OH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 49.54, H 3.51, Br+Cl 22.51, N 5.42, S 6.39. C₂₁H₁₈BrClN₂O₄S. Розраховано, %: C 49.48, H 3.56, Br 15.67, Cl 6.95, N 5.49, S 6.29.

Загальна методика роданування *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів 1a, b, 3, 5. До розчину 0.6 ммоль вихідного бензаміду в 10 мл етанової кислоти додавали 1.12 ммоль KCNS. Реакційну суміш перемішували при нагріванні до 80 °C протягом 30 хв. Потім до розчину додавали воду. Осад, що випадав, відфільтровували і промивали водою.

2-Гідрокси-6-метил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)аміно]-3-(4-хлорбензамідо)-феніл тіоціанат 7. Вихід 87 %, кремові кристали, т. пл. 234–235 °C.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м.ч. (J, Гц): 1.89 (3H, с, Me⁴), 2.36 (3H, с, Me, Ts), 7.08 с (1H, H⁶), 7.36 (2H, д, H^{3,5}, 4-ClC₆H₄CO, J = 7.5), 7.57 (2H, д, H^{2,6}, 4-ClC₆H₄CO, J = 7.5), 7.62 (2H, д, H^{3,5}, Ts, J = 8.1), 7.99 (2H, д, H^{2,6}, Ts, J = 8.1), 9.74

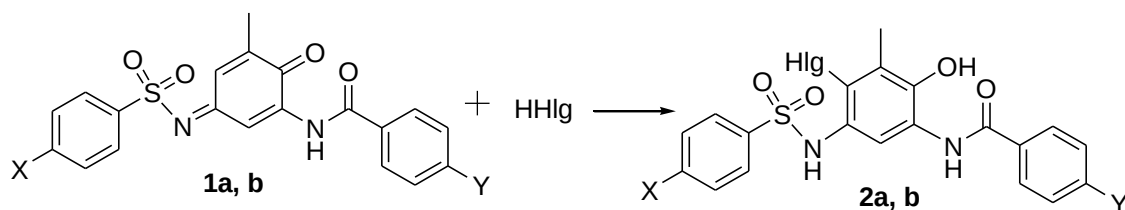
(1H, c, NH), 9.83 (1H, роз.с, NH), 10.33 (1H, c, OH).

Елементний аналіз. Знайдено, %: C 54.08, H 3.69, Cl 7.35, N 8.72, S 13.07. $C_{22}H_{18}ClN_3O_4S_2$. Розраховано, %: C 54.15, H 3.72, Cl 7.27, N 8.61, S 13.14.

Результати та їх обговорення

Гідрохлорування *N*-{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів, які мають хіноїдне ядро і які можна розглядати як *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, проводили газоподібним хлороводнем, гідробромовання – 47 %-ним водним розчином бромоводню. Згідно з літературними даними гідрогалогенування *N*-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів приводить до ароматизації хіноїдного циклу з входженням атома галогену у *орто*-положення до карбонільного атома Карбону [7; 21], *орто*-положення до імінного атома Карбону [22] хіноїдного ядра або до замісника біля атома Нітрогену хіноїдного ядра [23], що

обумовлено впливом замісників у хіноїдному ядрі і біля атома Нітрогену хіноїдного ядра. У результаті гідрогалогенування вихідних хінонімінів **1a, b** отримано продукти **2a, b** зі входженням атома галогену до положення 4 хіноїдного ядра (схема 1), що можливо для *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів тільки при зайнятих *орто*-положеннях по відношенню до карбонільного атома Карбону хіноїдного ядра за проведення реакції в жорстких умовах [7]. Положення атома галогену встановлено на основі даних спектрів ЯМР 1H . Хімічні зсуви протону H^6 сполук **2a, b** (δ 7.31 і 7.33 м.ч., відповідно) відрізняються незначною мірою, а синглет протонів метильної групи амінофенольного ядра Me^3 в спектрі сполуки **2b** (δ 2.24 м.ч.) знаходиться в більш слабкому полі у порівнянні зі сполукою **2a** (δ 2.18 м.ч.), що обумовлено впливом атома Броду, який знаходиться в *орто*-положенні до метильної групи Me^3 в ароматичному ядрі [7; 21].



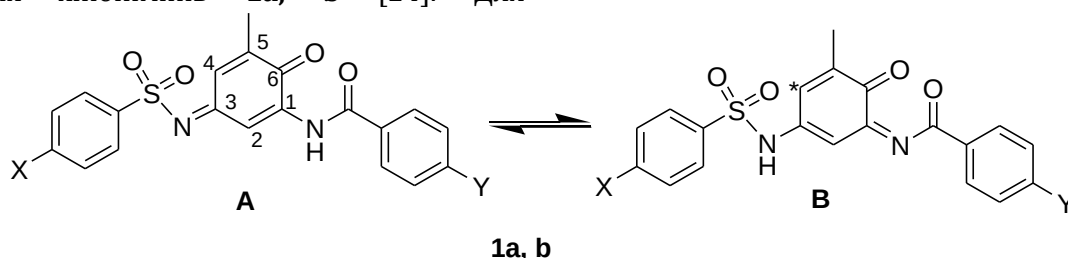
1: X=Y=Cl (**a**), X=Y=Me (**b**); 2: X=Y=Hlg=Cl (**a**), X=Y=Me, Hlg=Br(**b**).

Scheme 1. Hydrohalogenation of *N*-{3-[(aryl-1-sulfonyl)imino]-5-methyl-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamides **1a, b**

Схема 1. Гідрогалогенування *N*-{3-[(арил-1-сульфоніл)іміно]-5-метил-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів **1a, b**

Отримання продуктів **2a, b** в результаті гідрогалогенування хінонімінів **1a, b** без застосування жорстких умов можна пояснити можливістю утворення таутомерних форм вихідних хінонімінів **1a, b** [24]. Для

таутомерної форми **B** положення 4 хіноїдного ядра є найбільш активним для входження атома галогену при гідрогалогенуванні (схема 2).



Scheme 2. Tautomeric forms of *N*-{3-[(aryl-1-sulfonyl)imino]-5-methyl-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamides **1a, b**

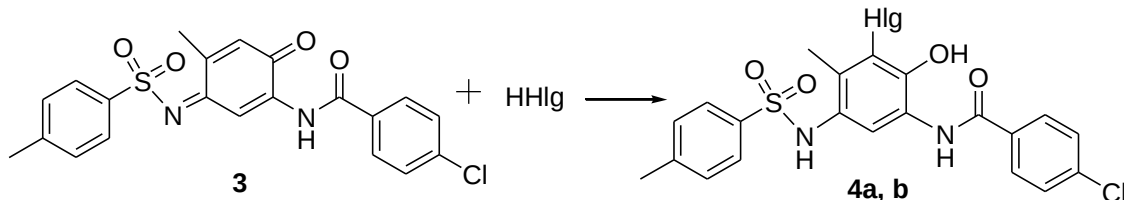
Схема 2. Таутомерні форми *N*-{3-[(арил-1-сульфоніл)іміно]-5-метил-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів **1a, b**

У результаті гідрогалогенування хіноніміну **3** отримано продукти **4a, b** (схема 3), будову яких підтверджено за допомогою

даних елементного аналізу і спектрів ЯМР 1H . Хімічні зсуви протону H^6 сполук **4a, b** (δ 7.12 і 7.11 м.ч., відповідно) майже не відрізняються,

а синглет протонів метильної групи амінофенольного ядра Me⁴ в спектрі сполуки **4b** (d 1.99 м.ч.) знаходиться в більш слабкому полі у порівнянні зі сполукою **4a** (d 1.93 м.ч.), що, як і у випадку сполук **2a, b**, обумовлено впливом атома Броду, який знаходиться в *орто*-положенні до метильної групи Me⁴ в

ароматичному ядрі. Крім того, для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів за наявності хоча б одного вільного *орто*-положення по відношенню до карбонільного атома Карбону хіноїдного ядра характерно приєднання галогеноводнів із входженням атома галогену до цього положення [7; 21].



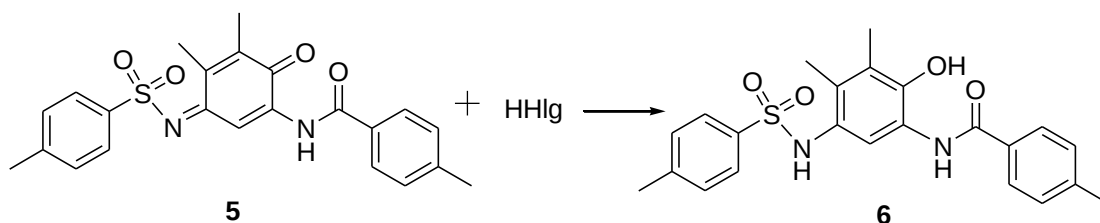
4: Hlg=Cl (a), Hlg=Br(b).

Scheme 3. Hydrohalogenation of 4-chloro-N-{4-methyl-3-[(4-methylbenzene-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamide **3**

Схема 3. Гідрогалогенування 4-хлор-N-{4-метил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміду **3**

При спробах гідрохлорування і гідробромування хіноніміну **5** було отримано одну і ту саму сполуку. За даними елементного аналізу і спектрів ЯМР ¹H було встановлено, що це N-{2-гідрокси-3,4-диметил-5-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)-аміно]феніл}-4-метилбензамід **6** (схема 4). В спектрі ЯМР ¹H сполуки **6** присутній один синглет протону H⁶ при δ 7.02 м.ч. і три синглети за δ 9.06, 9.34, 9.97 м.ч., які

відповідають двом групам NH і групі OH відповідно. Таким чином встановлено, що при дії галогеноводнів на хінонімін **5** перебігає тільки процес ароматизації хіноїдного циклу без приєднання атома галогену, що обумовлено стеричними перешкодами – положення 2 хіноїдного ядра вихідного хіноніміну **5** екрановано об'ємними замісниками Ts і 4-Tol(CO)NH.

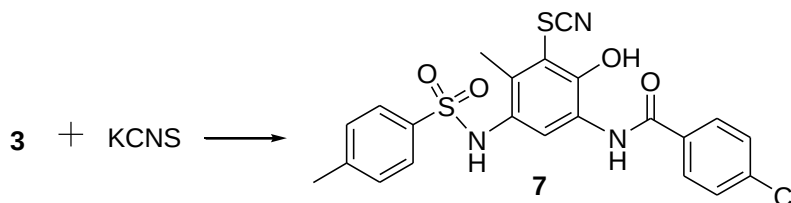


Scheme 4. Interaction of 4-methyl-N-{4,5-dimethyl-3-[(4-methylbenzene-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamide **5** with hydrogen halides

Схема 4. Взаємодія 4-метил-N-{4,5-диметил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміду **5** з галогеноводнями

З метою отримання продуктів роданування було досліджено реакцію сполук **1a, b, 3, 5** з роданідом калію. У результаті продукт реакції – тіоціанат **7** вдалося виділити лише для

хіноніміну **3** (схема 5). У випадку хінонімінів **1a, b, 5** з реакційної маси були виділені вихідні хіноніміни.



Scheme 5. Thiocyanation of 4-chloro-N-{4-methyl-3-[(4-methylbenzene-1-sulfonyl)imino]-6-oxocyclohexa-1,4-diene-1-yl}benzamide **3**

Схема 5. Роданування 4-хлор-N-{4-метил-3-[(4-метилбензен-1-сульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензаміду **3**

Будову тіоціанату **7** встановлено на основі даних елементного аналізу, спектрів ЯМР ^1H і ІЧ-спектроскопії. У спектрі ЯМР ^1H присутній один синглет протону H^6 за δ 7.08 м.ч. і три синглети за δ 9.74, 9.83, 10.33 м.ч., які відповідають двом групам NH і групі OH відповідно. В ІЧ-спектрі присутнє поглинання при 1656 см^{-1} , що відповідає зв'язку $\text{C}^6\text{--N}(\text{H})$, інтенсивна смуга поглинання при 2035 см^{-1} , що відповідає групі --SCN [25; 26], 3120 см^{-1} – групі OH , 3320 см^{-1} – групі NH .

Для хінонімінів **1a**, **b**, **5** приєднання тіоціанат-іону у вільне положення 2 або 4 хіноїдного ядра неможливе через стеричні перешкоди, оскільки воно екрановано об'ємними замісниками. Хінонімін **3** має в своїй структурі вільне *орто*-положення по відношенню до карбонільного атома Карбону хіноїдного ядра, тому для нього отримано продукт роданування. Раніше при родануванні N -заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів у більшості випадків було отримано похідні 1,3-бензоксатиол-2-онів, які утворюються в результаті циклізації продукту приєднання тіоціанат-іону. Проміжні продукти приєднання тіоціанат-іону було виділено тільки у процесі роданування N -(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну, який має низький окисно-відновний потенціал, що грає важливу роль для роданування хіноїдних систем [27]. Введення фрагменту $\text{Ar}(\text{CO})\text{NH}$ – до хіноїдного ядра має сприяти зниженню окисно-відновного потенціалу хіноніміну [28], тому для хіноніміну **3**, який має в своїй структурі групу $4\text{-ClC}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{NH}$ –, отримано продукт приєднання тіоціанат-іону без його подальшої циклізації.

Аналіз потенційної біологічної активності синтезованих сполук за допомогою програми PASS [29] показав, що для продуктів гідрогалогенування і роданування N -{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів можливий прояв активностей *Insulysin inhibitor*, *CTGF expression inhibitor*, *Glutamyl endopeptidase II inhibitor*, *Transcription factor STAT3 inhibitor*.

Висновки

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що при гідрогалогенуванні і родануванні N -{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів можливість перебігу процесів визначається стеричним фактором. Наявність фрагменту $\text{Ar}(\text{CO})\text{NH}$ – в хіноїдному циклі даних бензамідів

сприяє зниженню їх окисно-відновного потенціалу, що дозволяє виділити продукт приєднання тіоціанат-іону. Для продуктів гідрогалогенування і роданування N -{3-[(арилсульфоніл)іміно]-6-оксоциклогекса-1,4-дієн-1-іл}бензамідів можливий прояв активностей *Insulysin inhibitor*, *CTGF expression inhibitor*, *Glutamyl endopeptidase II inhibitor*, *Transcription factor STAT3 inhibitor*.

Bibliography

- [1] Halogen atoms in the modern medicinal chemistry: hints for the drug design / M. Z. Hernandez, S. M. T. Cavalcanti, D. R. M. Moreira [at al.] // Curr. Drug Targets. – 2010. – Vol. 11, N 3. – P. 303–3014.
- [2] Gribble G.W. Natural Organohalogens: A New Frontier for Medicinal Agents? / G.W. Gribble // J. Chem. Educ. – 2004. – Vol. 81, N 10. – P. 1441–1449.
- [3] Molecular Mechanism of Metal-Independent Decomposition of Organic Hydroperoxides by Halogenated Quinoid Carcinogens and the Potential Biological Implications / C.-H. Huang, F.-R. Ren, G.-Q. Shan [at al.] // Chem. Res. Toxicol. – 2015. – Vol. 28, N5. – P. 831–837.
- [4] Авдеенко А.П. Хинонимини: от противораковых препаратов до молекулярных компьютеров / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова. – Краматорск: ДГМА, 2018. – 516 с.
- [5] Konovalova, S. Biological Activity of Halogen-Containing Derivatives of N-Substituted Quinone Imines / S. Konovalova, A. Avdeenko // Biointerface Res. Appl. Chem. – 2020 – Vol. 10, N 6. – P. 7070–7076.
- [6] Дмитрікова Л. В. N-алкілювання сульфонамідів дигалоїдалкілами в умовах електрофільного каталізу та перетворення алкілованих сполук / Л. В. Дмитрікова, С. Д. Коптева, В. І. Марков // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2016. – Т. 24, N 2. – С. 73–80.
- [7] Авдеенко А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42, N 5. – С. 689–701.
- [8] Wang Y. Recent Advances in Direct Functionalization of Quinones / Y. Wang, S. Zhu, L.-H. Zou // Eur. J. Org. Chem. – 2019. – Vol. 2019, N 12. – P. 2179–2201.
- [9] Коновалова С. А. Синтез галогенсодержащих производных N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов / С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, Е. Н. Лысенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – N 4. – С. 21–27.
- [10] Синтез производных 1,3-бензоксатиол-2-она на основе N-(4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден) мочевины / С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкина // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56, N 4. – С. 702–707.
- [11] Immunomodulatory Activities of the Benzoxathiole Derivative BOT-4-One Ameliorate Pathogenic Skin Inflammation in Mice / H. G. Lee, N. Cho, A. J. Jeong [at al.] // J. Invest. Dermatol. – 2016. – Vol. 136, N 1. – P. 107–116.

- [12] Vellasco W. T. Chemistry and Biological Activities of 1,3-Benzoxathiol-2-ones / W. T. Vellasco, C. R. B. Gomes, T. R. A. Vasconcelos // *Mini-Rev. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 8, N 1. – P. 103–109.
- [13] Mostert S. Inhibition of monoamine oxidase by benzoxathiolone analogues / S. Mostert, A. Petzer, J. P. Petzer // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 26, N 4. – P. 1200–1204.
- [14] Chandler J. D. Thiocyanate: a potentially useful therapeutic agent with host defense and antioxidant properties / J. D. Chandler, B. J. Day // *Biochem. Pharmacol.* – 2012. – Vol. 84, N 11. – P. 1381–1387.
- [15] Recent advances in the chemistry of organic thiocyanates / T. Castanheiro, J. Suffert, M. Donnard, M. Gulea // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – Vol. 45, N3. – P. 494–505.
- [16] Synthesis, Crystal Structure, and Antimicrobial Properties of [Diaquabis(hexamethylenetetramine)diisothiocyanato-κN]nickel(II) Complex / C. D. Tabong, D. M. Yufanyi, A. G. Paboudam [at al.] // *Adv. Chem.* – 2016. – Vol. 2016. – Article ID 5049718.
- [17] Thiocyanation of Aromatic and Heteroaromatic Compounds with 1-Chloro-1,2-benziodoxol-3-(1H)-one and (Trimethylsilyl)isothiocyanate / Y. Ito, A. Touyama, M. Uku [at al.] // *Chem. Pharm. Bull.* – 2019. – Vol. 67, N 9. – P. 1015–1018.
- [18] Безверхий Н. П. Взаимодействие N-арилсульфонил-хинониминов с O-ацилбензгидроксамовыми кислотами / Н. П. Безверхий, И. Ю. Якименко, А. В. Харченко // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2010. – №3. – С. 9–12.
- [19] Asif M. Pharmacological Potential of Benzamide Analogues and their Uses in Medicinal Chemistry // *Mod. Chem. Appl.* – 2016. – Vol. 4, N 4. – ID article 1000194.
- [20] Structure-activity relationship investigation of benzamide and picolinamide derivatives containing dimethylamine side chain as acetylcholinesterase inhibitors / X.-h. Gao, L.-b. Liu, H.-r. Liu [at al.] // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* – 2018. – Vol. 33, N 1. – P. 110–114.
- [21] Гидрогалогенирование N-ацетил(арил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко [и др.] // *Журн. орган. химии.* – 2011. – Т. 47, N 2. – С. 223–237.
- [22] Бурмистров К. С. Реакция бромистого водорода с N-арил-1,4-бензохинонмоноиминами / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров // *Журн. орган. химии.* – 1993. – Т. 29, N 6. – С. 1170–1174.
- [23] Бурмистров К. С. Необычное присоединение хлористого водорода к N-замещенным хинониминам / К. С. Бурмистров, Б. В. Мурашевич, Н. В. Торопин // *Журн. орган. химии.* – 2011. – Т. 47, N 1. – С. 140.
- [24] Пат. 84243 Україна, МПК G01N 31/22. Кислотно-основний індикатор / Авдеєнко А.П., Коновалова С.О., Безверхий М.П. (Україна); заявник та патентовласник Донбаська державна машинобудівна академія; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.10.2013 Бюл. № 11. – 3 с.
- [25] Bron M. Cyanate and thiocyanate adsorption at copper and gold electrodes as probed by in situ infrared and surface-enhanced Raman spectroscopy / M. Bron, R. Holze // *J. Electroanal. Chem.* – Vol. 385, N 1. – P. 105–113.
- [26] Following local light-induced structure changes and dynamics of the photoreceptor PYP with the thiocyanate IR label / L. Blankenburg, L. Schroeder, F. Habenstein [at al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21, N 12. – P. 6622–6634.
- [27] Взаимодействие N-(п-толил)-1,4-бензохинон-моноимина с роданистоводородной кислотой / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров, В. М. Ничволода // *Журн. орган. химии.* – 1992. – Т. 28, N 9. – С. 1900–1904.
- [28] Quinone 1 e⁻ and 2 e⁻/2 H⁺ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships / M. T. Huynh, C. W. Anson, A. C. Cavell [at al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, N 49. – P. 15903–15910.
- [29] Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the pass online web resource / D. A. Filimonov, A. A. Lagunin, T. A. Glorizova, [at al.] // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2014. – Vol. 50, N 3. – P. 444–457.
- [30] Амидирование N,N'-бис[арил(алкил)сульфонил]бензохинондииминов / Н. П. Безверхий, В. Д. Зинухов, М. М. Кремлев [и др.] // *Журн. орган. химии.* – 1984. – Т. 20, N 5. – С. 1040–1045.

References

- [1] Hernandes, M.Z., Cavalcanti, S.M.T., Moreira, D.R.M., de Azevedo, W.F., Junior, Leite, A.C.L. (2010). Halogen atoms in the modern medicinal chemistry: hints for the drug design *Curr. Drug Targets.*, 11(3), 303–314. <http://doi.org/10.2174/138945010790711996>
- [2] Gribble G.W. (2004). Natural Organohalogens: A New Frontier for Medicinal Agents? *J. Chem. Educ.*, 81(10), 1441–1449. <http://doi.org/10.1021/ed081p1441>
- [3] Huang, C.-H., Ren, F.-R., Shan, G.-Q., Qin, H., Mao, L., Zhu, B.-Z. (2015). Molecular Mechanism of Metal-Independent Decomposition of Organic Hydroperoxides by Halogenated Quinoid Carcinogens and the Potential Biological Implications. *Chem. Res. Toxicol.*, 28(5), 831–837. <http://doi.org/10.1021/tx500486z>
- [4] Avdeenko, A. P., Konovalova, S. A. (2018). [Quinone imines: from anti-cancer drugs to molecular computers: monograph]. Kramatorsk, Ukraine: DSEA. ISBN 978-617-7415-40-3; 978-966-379-835-6. (In Russian)
- [5] Konovalova, S., Avdeenko, A. (2020) Biological Activity of Halogen-Containing Derivatives of N-Substituted Quinone Imines. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 10(6), 7070–7076. <https://doi.org/10.33263/BRIAC106.70707076>
- [6] Dmitrikova, L. V., Kopteva, S. D., Markov, V. I. (2016). N-Alkylation of sulfonamides by methyl halides in the presence of electrophilic catalysts and transformations of alkylated compounds. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.*, 24(2), 73–80. <http://doi.org/10.15421/081610>
- [7] Avdeenko, A. P., Konovalova, S. A. (2006). Halogenation of N-substituted *para*-quinone monoimine and *para*-quinone monooxime esters: V. Chlorination and bromination of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines dialkyl-substituted in the quinoid ring. *Russ. J. Org. Chem.*, 42(5), 669–682. <https://doi.org/10.1134/S1070428006050058>
- [8] Wang, Y. Zhu, S. Zou, L.-H. (2019). Recent Advances in Direct Functionalization of Quinones. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019(12), 2179–2201. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900028>
- [9] Konovalova, S.A., Avdeenko, A.P., Lysenko, E.N. (2017). Synthesis of halogen derivatives of N-carbamoyl-1,4-

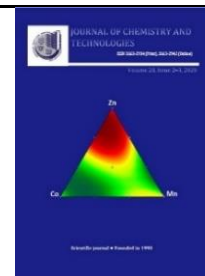
- benzoquinone monoimines. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (4), 21–27. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2017/4/Konovalova.pdf>
- [10] Konovalova, S.A., Avdeenko, A.P., D'yakonenko, V.V., Shishkina, S.V. (2020). Synthesis of 1,3-Benzoxathiol-2-one Derivatives from *N*-(4-Oxocyclohexa-2,5-diene-1-ylidene)ureas. *Russ. J. Org. Chem.*, 56(4), 613–619. <https://doi.org/10.1134/S1070428020040089>
- [11] Lee, H. G., Cho, N., Jeong, A. J., Li, Y.-C., Rhie, S.-J., Choi, J. S., Lee, K.-H., Kim, Y., Kim, Y.-N., Kim, M.-H., Pae, A. N., Ye, S.-K., Kim B.-H. (2016). Immunomodulatory Activities of the Benzoxathiole Derivative BOT-4-One Ameliorate Pathogenic Skin Inflammation in Mice. *J. Invest. Dermatol.*, 136(1), 107–116. <https://doi.org/10.1038/JID.2015.384>
- [12] Vellasco, W. T., Gomes, C. R. B., Vasconcelos, T. R. A. (2011). Chemistry and Biological Activities of 1,3-Benzoxathiol-2-ones. *Mini-Rev. Org. Chem.*, 8(1), 103–109. <http://doi.org/10.2174/157019311793979882>
- [13] Mostert S., Petzer A., Petzer J. P. (2016). Mostert S. Inhibition of monoamine oxidase by benzoxathiolone analogues. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 26(4), 1200–1204. <http://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.01.034>
- [14] Chandler, J. D., Day, B. J. (2012). Thiocyanate: a potentially useful therapeutic agent with host defense and antioxidant properties. *Biochem. Pharmacol.*, 84(11), 1381–1387. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2012.07.029>
- [15] Castanheiro, T., Suffert, J., Donnard, M., Gulea, M. (2016). Recent advances in the chemistry of organic thiocyanates. *Chem. Soc. Rev.*, 45(3), 494–505. <https://doi.org/10.1039/C5CS00532A>
- [16] Tabong, C. D., Yufanyi, D. M., Paboudam, A. G., Nono, K. N., Eni, D. B., Agwara, M. O. (2016). Synthesis, Crystal Structure, and Antimicrobial Properties of [Diaquabis(hexamethylenetetramine)diisothiocyanato-κN]nickel(II) Complex. *Adv. Chem.*, 2016, Article ID 5049718. <https://doi.org/10.1155/2016/5049718>
- [17] Ito, Y., Touyama, A., Uku, M., Egami, H., Hamashima, Y. (2019). Thiocyanation of Aromatic and Heteroaromatic Compounds with 1-Chloro-1,2-benziodoxol-3-(1H)-one and (Trimethylsilyl)isothiocyanate. *Chem. Pharm. Bull.*, 67(9), 1015–1018. <https://doi.org/10.1248/cpb.c19-00352>
- [18] Bezverhij, N. P., Jakimenko, I. Ju., Harchenko, A. V. (2010). Interaction of *N*-arylsulfonylquinone imines with *O*-acylbenzhydroxamic acids. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (3), 9–12. (in Russian) <http://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2010/3/Bezverkhij.pdf>
- [19] Asif, M. (2016). Pharmacological Potential of Benzamide Analogues and their Uses in Medicinal Chemistry. *Mod. Chem. Appl.*, 4(4), ID article 1000194. <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000194>
- [20] Gao, X.-h., Liu, L.-b., Liu, H.-r., Tang, J.-j., Kang, L., Wu, H., Cui, P., Yan, J. (2018). Structure–activity relationship investigation of benzamide and picolinamide derivatives containing dimethylamine side chain as acetylcholinesterase inhibitors. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 33(1), 110–114. <https://doi.org/10.1080/14756366.2017.1399885>
- [21] Avdeenko, A. P., Konovalova, S. A., Ludchenko, O. N., Ledeneva, O. P., Vakulenko, A. V. (2011). Hydrohalogenation of *N*-Acetyl(aryl)-1,4-benzoquinone Monoimines. *Rus. J. Org. Chem.*, 47(2), 214–229. <http://doi.org/10.1134/S1070428011020102>
- [22] Burmistrov, K. S., Toropin, N. V., Burmistrov, S. I. (1993). Reaction of hydrogen bromide with *N*-aryl-1,4-benzoquinonemonoimines. *Rus. J. Org. Chem.*, 29(6), 1170–1174. (in Russian)
- [23] Burmistrov, K. S., Murashevich, B. V., Toropin, N. V. (2011). Unusual addition of hydrogen chloride to *N*-substituted quinone imines. *Russ. J. Org. Chem.*, 47(1), 140. <https://doi.org/10.1134/S1070428011010180>
- [24] Avdeenko, A. P., Konovalova, C. O., Bezverkhij, M. P. (2013). *Ukraine Patent No. 84243*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.
- [25] Bron, M., Holze, R. (1995). Cyanate and thiocyanate adsorption at copper and gold electrodes as probed by in situ infrared and surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 385(1), 105–113. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03765-U](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03765-U)
- [26] Blankenburg, L., Schroeder, L., Habenstein, F., Błasiak, B., Kottke, T., Bredenbeck, J. (2019). Following local light-induced structure changes and dynamics of the photoreceptor PYP with the thiocyanate IR label. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(12), 6622–6634. <https://doi.org/10.1039/C8CP05399E>
- [27] Burmistrov, K. S., Toropin, N. V., Burmistrov, S. I., Nichvoloda, V. M. (1992). Interaction of *N*-(*p*-tolyl)-1,4-benzoquinone monoimine with thiocyanate acid. *Russ. J. Org. Chem.*, 28(9), 1900–1904. (In Russian)
- [28] Huynh, M. T., Anson, C. W., Cavell, A. C., Stahl, S. S., Hammes-Schiffer, S. (2016). Quinone 1 e[−] and 2 e[−]/2 H⁺ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(49), 15903–15910. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05797>
- [29] Filimonov, D. A., Lagunin, A. A., Glorizova, T. A., Rudik, A. V., Druzhilovskii, D. S., Pogodin, P. V., Poroikov, V. V. (2014). Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the pass online web resource. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 50(3), 444–457. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>
- [30] Bezverhij, N. P., Zinuhov, V. D., Kremlev, M. M., Kachanov, A. V., Litvinova, T. N. (1984). Amidation of *N,N'*-bis[aryl(alkyl)sulfonyl]benzoquinone diimines. *Russ. J. Org. Chem.*, 20(5), 1040–1045. (in Russian)



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 546.719:54-386

SYNTHETIC FULVIC ACIDS FROM TANNIN

Valentina A. Litvin^{1,*} Roger Abi Njoh²

¹Bohdan Khmelnytsky National University, Shevchenko str. 81, Cherkasy, 18031, Ukraine

²Near East University, Near East boulevard, 99138 Nicosia, North Cyprus

Received 2 August 2020; accepted 30 November 2020; available online 9 January 2021

Abstract

This research introduces a new, simple and effective method of producing synthetic fulvic acids from tannin. The synthesis is based on the reaction of tannin oxidation by pure oxygen in a highly alkaline environment. The conversion of fulvates to the acid was achieved by passing the resulting mixture through a cation-exchange column in the H-form. The resulting dark-brown product solution has a pH = 2. A complex study of the physicochemical and spectroscopic properties of the obtained product using the methods of elemental analysis, ultraviolet-visible, infra red and electron paramagnetic resonance spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction showed the similarity of the obtained product to natural fulvic acids. Synthetic fulvic acids are advantageous over natural humic substances due to their reproducible properties as a result of their strict synthesis conditions. This significantly expands the scope of their application, in particular in medicine, where one of the prerequisites is the standardization of properties.

Keywords: tannin; fulvic acid; synthetic humic substances.

СИНТЕТИЧНІ ФУЛЬВОКИСЛОТИ З ТАНИНУ

Валентина А. Литвін,¹ Роджер Абі Нйо²

¹Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, бульв. Шевченка, 81, Черкаси, 18031, Україна

²Близькосхідний університет, Близькосхідний бульвар, Нікосія, 99138, Кіпр

Анотація

Дослідження представляє новий, простий і ефективний метод отримання синтетичних фульвокислот з таніну. Синтез заснований на реакції окиснення таніну чистим киснем в сильно лужному середовищі. Комплексне дослідження фізико-хімічних і спектроскопічних властивостей отриманого продукту з використанням методів елементного аналізу, спектроскопії в УФ-, видимій та ІЧ- областях, електронного парамагнітного резонансу, скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, показало схожість отриманого продукту з природними фульвокислотами. Синтетичні фульвокислоти мають перевагу над природними гуміновими речовинами завдяки їх відтворюваним властивостям в результаті строгого контролю умов синтезу. Це значно розширює області їх застосування, зокрема в медицині, де однією з обов'язкових умов є стандартизація властивостей.

Ключові слова: танін; фульвокислоти; синтетичні гумінові речовини.

*Corresponding author: tel.: +380966105874; e-mail: litvin_valentina@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082027

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФУЛЬВОКИСЛОТЫ ИЗ ТАНИНА

Валентина А. Литвин,¹ Роджер Аби Нйо²

¹Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, бульв. Шевченка, 81, Черкассы, 18031, Украина

²Ближневосточный университет, Ближневосточный бульвар, Никосия, 99138, Кипр

Аннотация

Исследование представляет новый, простой и эффективный метод получения синтетических фульвокислот из танина. Синтез основан на реакции окисления танина чистым кислородом в сильно щелочной среде. Комплексное исследование физико-химических и спектроскопических свойств полученного продукта с использованием методов элементного анализа, спектроскопии в УФ, видимой и ИК областях, электронного парамагнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа показало сходство полученного продукта с природными фульвокислотами. Синтетические фульвокислоты имеют преимущество перед природными гуминовыми веществами благодаря их воспроизводимым свойствам в результате строгого контроля условий синтеза. Это значительно расширяет области их применения, в частности в медицине, где одним из обязательных условий является стандартизация свойств.

Ключевые слова: танин; фульвокислоты; синтетические гуминовые вещества.

Introduction

Humic substances (HSs) are complex systems of macromolecular organic compounds of natural origin, which are polyfunctional structures of aromatic, alicyclic and heterocyclic nature, substituted by alkyl chains with different functional groups [1; 2]. The complexity of the structure of humic substances is caused by various factors and conditions of their formation, as well as significant effects on the composition and properties of HSs have ways of extracting them from natural objects [2]. Fulvic acid (FA) is a fraction of HSs soluble in alkalis and acids.

At present, there is no single answer to the question about the mechanisms of formation of HS in the environment. Existing models can be divided into two groups. The first includes models that assume the formation of biopolymers (precursors of HS) during secondary metabolism. Their further degradation upon entering the environment leads to the formation of HS [3]. The second group consists of models that provide a two-step process of HS formation: the first stage consists of the complete decomposition of biopolymers into simple monomers, and the second process is their polymerization with the formation dark-colored compounds of high molecular weight [4]. It should be noted that both predicted pathways of HS formation are not mutually exclusive. In both cases, the formation of the polymer is believed to occur as a result of the recombination of the radicals formed by the oxidation of the substituted phenols and hydroquinones.

The idea of obtaining synthetic analogues of natural HS originated in the early 20th century [5; 6]. At least three arguments can be made in favor of developing such research: 1) chemical synthesis will allow better understanding of natural processes; 2) there is a problem of creating

standard HS samples of certain composition and properties; 3) production of synthetic analogues of natural HSs under strictly controlled conditions will provide a product with reproducible properties. This will expand the field of use, particularly in medicine, veterinary medicine and agriculture.

Methods of obtaining synthetic humic substances known today are based on the oxidation reactions of various phenolic compounds by different oxidants. The precursors used nowadays to obtain synthetic HS are hydroquinone, pyrogallol [7], D-glucose with p-toluidine [8], gallic acid [9], hematoxylin [10], catechol and glycine [11], 3,4-dihydroxytoluene, 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, caffeic acid, hydrocaffeic acid, chlorogenic acid, adrenaline gentisinic acid [12], amino acids [13], protocathechuic acid [14]. The authors of [15] have greatly expanded the range of starting materials that can be used to produce synthetic HSs. The oxidants in the existing methods are pure oxygen, air, Ag₂O, NaIO₄, H₂O₂, K₂S₂O₈, and enzymes [7–16]. The use of toxic substances as oxidizing agents limits the scope of the final product or requires a multi-stage and cost-effective cleaning. Some researchers have tried to reproduce the natural conditions of formation of HSs, but a significant disadvantage of this method is the long duration of the process [17]. The melanoidin reaction, or the Maillard reaction, named after its first researcher, is also one of the possible ways of forming model HSs [18]. The melanoidin reaction is based on the interaction of reducing sugars with amino acids.

It should be noted that the elemental composition, functional and structural properties, sizes of macromolecules of synthetic HS may be different depending on the choice of precursors and variation of synthesis conditions.

The main disadvantages of the known methods of obtaining synthetic humic substances today are the use of toxic substances in the synthesis, large number of stages and duration of the process, the lack of conformity of the properties of the resulting product to natural humic substances. Therefore, the development of new, technologically simple and efficient methods for the production of synthetic analogues of natural humic substances from fundamentally new starting materials is an urgent and promising task, both theoretically and practically.

The promising precursors for the production of synthetic humic substances are tannins. Therefore, the purpose of this work was to develop a method for producing synthetic fulvic acids from tannin and complex study of the properties of the resulting product.

Experimental part

The reagents used for all analyses in this research were of analytical grade and the purchases were made directly from Merck, Germany. Milli-Q system (Millipore) was used to prepare deionized water (18.2 M Ω /cm resistivity) for the preparation of aqueous solutions.

For preparation of the synthetic FA 3.3 g of tannin was put into a plastic beaker and carefully placed in a 2 L flask. 80 ml of 1 M NaOH solution and 20 ml of distilled water were added to the reaction flask. The air was forced out of the system with pure oxygen. The mechanical shaking of the reaction flask was then enabled. As a result, the reagents were mixed and the oxidation process began. The reaction was monitored volumetrically. The process was considered complete when oxygen consumption had virtually ceased. Under these conditions, this happened within 2 hours. The resulting dark brown mixture was passed through a cation exchange column in H-form. The separation of the eluate began with the appearance of a brown color of the solution emerging from the column, and was completed by changing its color to light yellow. The resulting fraction was heated at 80 °C for 20 minutes to remove carbonic acid.

The elemental composition of synthetic FA was investigated on a Carlo Erba 1106 CHN-analyzer. UV-visible spectra of synthetic FA from tannin were recorded on a Lambda 35 Perkin Elmer UV-visible spectrophotometer in the range of 320–500 nm. 0.1 ml solution of synthetic FA was diluted to 25 ml in the UV-visible experiments. The FT-IR spectra of synthetic FA from tannin were recorded by the Perkin-Elmer spectrometer (SpectrumGX) with a resolution of 2 cm⁻¹ over a

scan range 4000–500 cm⁻¹ using KBr pellet method. The X-ray diffraction pattern of synthetic FA from tannin were recorded by powder method on a DRON-2 X-ray diffractometer (LOMO, Russia) with FeK α radiation ($\lambda_{\text{Fe}} = 0.19360$ nm) in the angle range $2\theta = 20\text{--}120^\circ$, at a scanning speed of 0.01°/s. For this, synthetic fulvic acid was dried at 80 °C. The resulting powder was mixed with a PVA water emulsion and applied to an organic glass plate to provide a thin and smooth layer. Studies of the morphology of surface of the synthetic FA were performed on a SEM-100 scanning electron microscope.

Total acidity (carboxylic and phenolic groups) was determined by the baryta method, while the carboxylic acidity is determined by the Ca-acetate method [2]. The concentration of phenolic groups was calculated by subtracting the carboxylic group content from the total acidity.

The reducing capacities of synthetic FA were determined as reported in [19]. Three solutions were prepared for the measurements: solution **A** with a concentration of synthetic FA 50 mg/l and K₃Fe(CN)₆ concentration of 0.25 mmol/l; a blank solution **B** with a concentration of K₃Fe(CN)₆ 0.25 mmol/l, and a blank solution **C** with a concentration of synthetic FA 50 mg/l. All solutions were prepared on buffer pH = 11, which was prepared by dissolving 6.21 g of boric acid with 4.00 g of sodium hydroxide and 3.70 g of potassium chloride in 1000 ml of distilled water. The resulting solutions were left in the dark for 24 hours at room temperature. Then the optical density of all solutions was measured at 420 nm using Lambda 35 Perkin Elmer UV-visible spectrophotometer. The decrease in optical density ΔA due to the reduction of K₃Fe(CN)₆ was determined, according to the formula:

$$\Delta A = A(B) + A(C) - A(A), \quad (1)$$

where A(A), A(B), A(C) is the optical density of solutions A, B, C. The amount of recovered potassium hexacyanoferrate (III) $\Delta n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ was calculated by the value of ΔA from the calibration graph and determined the recovery capacity by the formula:

$$\text{reducing capacity (mmol/g)} = \frac{\Delta n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)}{m_{\text{FA}}}, \quad (2)$$

where $\Delta n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ is the amount of reductions K₃Fe(CN)₆, mmol; and m_{FA} is the mass of FA in the solution, g.

EPR spectra of the synthetic FA were measured using a 2 mm quartz tube. To calculate the spin content in the sample, a spin standard CuCl₂·H₂O was used. EPR experiment was carried out using a

Bruker ESP 300 E spectrometer operating in the X-band and equipped with 100 kHz field modulation.

Results and discussion

Tannins are a group of phenolic compounds of plant origin that contain a large number of OH groups. The molecular weight of tannins is in the range of 500–3000 [20]. Tannins are an amorphous light yellow powder with a slight peculiar odor, a tart taste, soluble in water, ethanol and glycerol. Tannins are found in bark, wood, leaves, fruits (sometimes seeds, roots, tubers) of many plants – oak, chestnut, acacia, spruce, larch, canine, eucalyptus, tea, cocoa, pomegranate, cherry, persimmon, horseradish sumah, quebra, and others. In the industry, tannins are used for tanning leather and fur, preparing ink, etching textile fibers, giving a variety of drinks a tart and viscous taste, and as a food coloring (E181). In medicine, tannins are used as binders, antidotes (for the poisoning of lead salts, mercury, etc.), anti-diarrhea, hemostatic and hemorrhoids [21]. The choice of tannin as a precursor in synthesis analogs FA is due to the fact that its molecule, in addition to phenolic aromatic nuclei, also contains a carbohydrate moiety that is always present in fulvic acid molecules (Fig. 1).

Oxidation of tannin by molecular oxygen in a highly alkaline environment allows obtaining a

product that more fully reproduces the structure and physicochemical properties of natural fulvic acids. The oxidation process was carried out at room temperature and normal atmospheric pressure. In the process of synthesis, the color of the solution varied from marsh-green to yellow-brown. The process was monitored volumetrically, that is, by measuring the volume of oxygen consumed in the reaction. Under these conditions, the reaction is completed within 2 hours. The pH of the solution at the end of the synthesis was 13. Conducting the process in a highly alkaline medium accelerates the oxidation process and reduces the total synthesis time. In order to translate the obtained fulvates into the acid state, the mixture was passed through a cation exchange column in H-form. In this process, the sodium (Na^+) cations were replaced with the hydrogen (H^+) cations, so at the outlet of the column the synthetic fulvic acids were received. The resulting solution of synthetic fulvic acids has a pH = 2. The solubility of this product at any pH value is one of the confirmations that fulvic acids were obtained, and not humic acids, which precipitate at $\text{pH} < 2$. To confirm the similarity of the structure and properties of the resulting product with natural fulvic acids, a comparison of the elemental composition, spectra in the IR, UV and visible regions was performed.

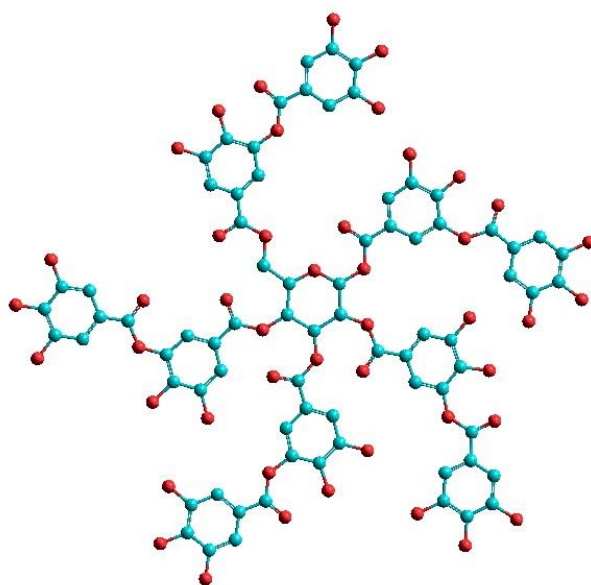


Fig. 1. Ball-and-stick model of the typical structure of hydrolyzed tannin

Elemental analysis showed that the synthesized synthetic fulvic acid contains Carbon, Hydrogen and Oxygen (Table 1), which is in

complete agreement with those obtained for fulvic acids extracted from natural sources [2].

Table 1

Elemental composition of tannin, synthetic fulvic acids and natural humic substances			
Substances	C	H	O
Tannin	53.66±0.10	3.08±0.10	43.26±0.20
Synthetic FA from tannin	45.72±0.20	2.67±0.20	51.61±0.30
Natural HSs [2]	36.68–47.25	4.03–5.04	46.50–55.81

However, the percentage composition of synthetic FA, directly established in the analysis, does not give a clear idea of the role of individual elements in the construction of molecules. To clarify this role, the H/C and O/C atomic ratios were calculated, showing how many hydrogen atoms and Oxygen atoms per Carbon atom (Table 2). The magnitudes of the H/C atomic ratios make it possible to conclude the ratio of aliphatic and aromatic structures in the synthetic FA molecules. Comparative analysis of the H/C atomic ratio for tannin and synthetic fulvic acids indicates that the overall ratio of aliphatic and aromatic structures in the synthetic FA molecule is maintained, while the number of oxygen-containing groups increased slightly compared to the parent compound. This is indicated by the O/C atomic ratios for tannin and synthetic fulvic acids.

Table 2

The atomic ratios H/C and O/C for tannin and synthetic fulvic acids

Substances	H/C	O/C
Tannin	0.69	0.60
Synthetic FA from tannin	0.70	0.85
Natural HSs [2]	0.69–1.43	0.6–1.5

UV-Visible spectroscopy is another technique which can provide useful information on the composition and origin of HSs [22–24]. In the visible and ultraviolet regions of the spectrum, the synthetic fulvic acids obtained give a continuous spectrum without pronounced highs or lows, which falls into the long wave region (Fig. 2).

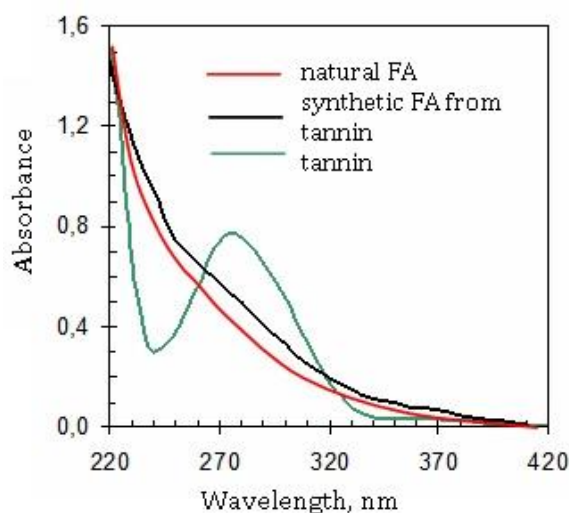


Fig. 2. Absorption spectra of the tannin, synthetic FA from tannin and natural FA

The maximum at 280 nm that occurred in the tannin spectrum disappears on the spectrum of synthetic fulvic acids. The comparison of the spectra in the ultraviolet and visible regions for synthetic and natural FAs demonstrates their similarity, which is a confirmation of the spectral properties and structure of the obtained products with natural materials [22; 24].

Comparing the IR spectra of synthetic (Fig. 3) and natural fulvic acids, we can conclude that their chemical structure is the same.

In particular, the broad absorption band of about 3440 cm^{-1} is due to the valence vibrations of the hydroxyl groups. The bands in the region $2960\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ indicate the presence of methylene groups in the synthetic fulvic acids. While the absence of a strong absorption band at 720 cm^{-1} indicates a small length of carbon chains; no more than 4 carbon atoms. The absorption band at 1710 cm^{-1} is characteristic of carboxyl groups. Three bands of about 1610 , 1494 and 1450 cm^{-1} are characteristic of aromatic ring oscillations. Peaks at 1210 cm^{-1} correspond to the fluctuations of the C–O bonds of carboxyl and phenol groups, and in the range of $1025\text{--}1066\text{ cm}^{-1}$ to the fluctuations of the C–O bonds of the alcohol groups.

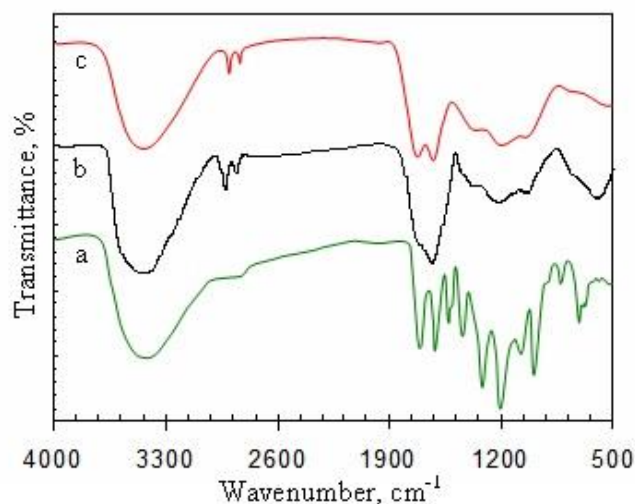


Fig. 3. FTIR spectra of tannin (a), synthetic FA from tannin (b), natural FA (c)

According to X-ray diffraction analysis, synthetic fulvic acids have no crystalline structure (Fig. 4), which is typical of natural humic substances [2].

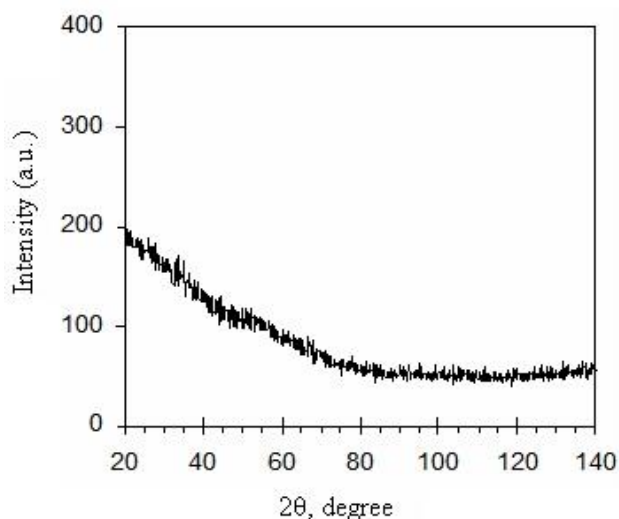


Fig. 4. XRD patterns of the synthetic FA from tannin

The surface relief of synthetic FA obtained from tannin was examined by scanning electron microscopy. The resulting images show the same type of powder was obtained (Fig. 5).

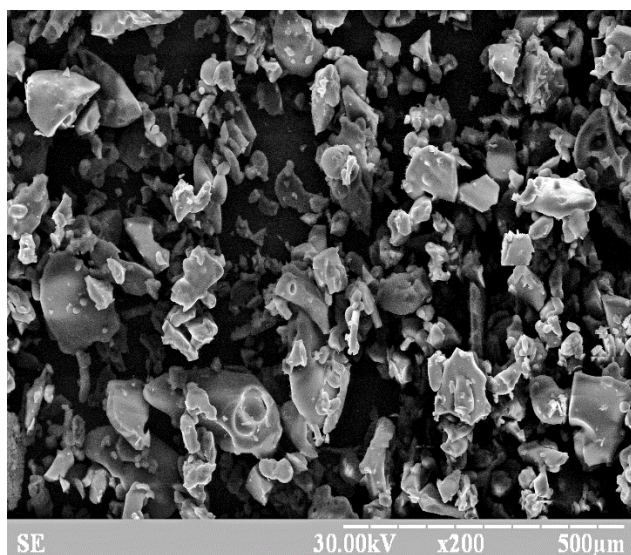


Fig. 5. SEM image of synthetic FA from tannin

Both natural and synthetic FAs contain a large number of functional groups, among which are the carboxylic and phenol groups that determine the acid and ion-exchange properties of FA. Since FAs form low-soluble salts with alkaline earth metals, this property is used in traditional methods of determining acid groups in synthetic FA samples by reactions with barium hydroxide and calcium acetate. To estimate the number of groups that reacted after precipitation of fulvates in the barite method, excess $\text{Ba}(\text{OH})_2$ is titrated with HCl, and in Ca-acetate, the amount of acetic acid released by the reaction is determined. The content of phenol groups in the structure of synthetic FA was determined by the difference between the total

acidic groups and carboxylic acid. The results obtained for synthetic FAs from tannin compared to natural HSs are shown in Table 3.

Table 3

The content of carboxyl and phenol groups in the structure of synthetic FA compared with natural HSs			
Humic substances	$\Sigma(\text{ArOH} + \text{COOH})$, mmol/g	$-\text{COOH}$, mmol/g	ArOH , mmol/g
Synthetic FA from tannin	7.1 ± 0.3	5.2 ± 0.2	1.9 ± 0.1
Natural HSs [2]	5.3–13.4	2.7–10.1	1.9–7.4

The important characteristic of HSs is their redox capabilities, which characterize the redox capacity. Redox capacity is defined as the amount of oxidizer (or reductant) that is reduced (or oxidized) by interaction with the HSs, normalized to their mass. The method proposed by Matiesen [19], whose essence is to reduce $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ to $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in the presence of HSs, is widely used to determine the reduction capacity of HSs. A number of factors make $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a fairly convenient reagent for determining the redox capacity of HSs [19]: 1) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ has a stable redox potential (0.543 V) over a wide pH range (4 to 11). This allows to obtain comparable results of the recovery capacity at different pH of the reaction mixture; 2) the difference in the absorption spectra of the $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ solutions allows them to be photometrically determined in a compatible presence by measuring the optical density at the maximum absorption of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ at 420 nm (at a given $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ absorption wavelength is very small); 3) high stability of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ prevents the occurrence of adverse reactions such as ligand exchange with HSs. The mechanism of oxidative dimerization of di- and polyphenols induced by an alkaline solution of ferrocyanide was investigated by authors in ref [25].

The value of redox capacities of the synthetic FA from tannin is equal 4.4 ± 0.2 mmol/g, which is in the range characteristic of natural humic substances from soil, peat and freshwater (1.09 to 6.5 mmol/g) [25].

EPR spectroscopy has been used to measure the free radical content of synthetic FA. The calculated spin density is $4.5 \cdot 10^{17}$ spin/g, the half-width of the line is 3.5 Gauss with $g = 2.0034$. This data agrees with previously reported g -values for fulvic acid from soil and is consistent with semiquinones being the primary organic radicals [1; 25]. The EPR spectrum of synthetic FA from tannin is shown in Fig. 6.

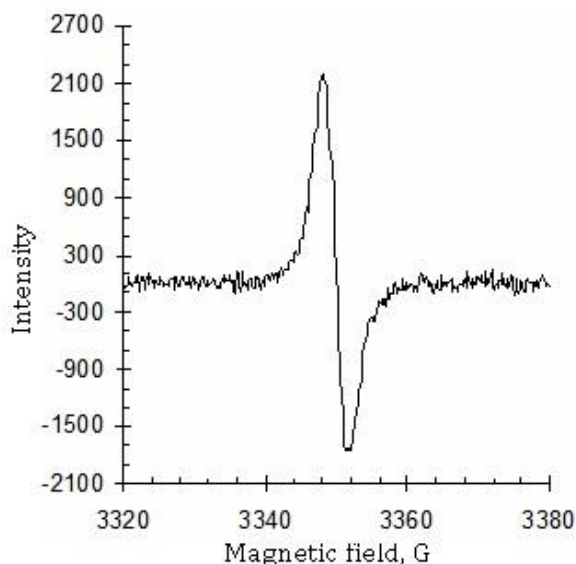


Fig. 6. EPR spectra of synthetic fulvic acid from tannin

Moreover, the concept of the formation of fulvic acids from tannin is further supported by the fact that natural fulvic acids and polymers synthesized by oxidation of tannin are closely related in their chemical properties. In particular, solubility in water under all pH conditions, the formation of precipitates with heavy metals, the formation of complexes with cationic dyes, anodic migration in an electric field.

Conclusion

The development of a novel approach for the preparation of synthetic FA from tannin using molecular oxygen in alkaline solution was carried out. Comparative analysis of the elemental composition and spectral characteristics of synthetic fulvic acids obtained from tannin with natural FA allowed to ascertain their similarity. The content of basic acid groups in the structure of synthetic FA and their reduction capacity are calculated. In particular, the content of carboxyl groups is 5.2 ± 0.2 mmol/g, and the phenolic groups 1.9 ± 0.1 mmol/g; the reduction capacity is 4.4 ± 0.2 mmol/g. X-ray diffraction analysis of synthetic fulvic acids indicated their amorphous nature. The EPR spectrum of the synthetic FA from tannin shows a sharp, narrow single line resonance at $g = 2.0034$ with line width of 3.5 Gauss and concentration of paramagnetic centers $4.5 \cdot 10^{17}$ spin/g. SEM images of the dried preparations of synthetic fulvic acids show the uniformity of the obtained powder particles. Synthetic FA has an advantage over natural humic substances due to their reproducible properties because of their strict synthesis conditions.

Acknowledgements

This work was financially supported by the grant of the Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No. 0120U100477).

Bibliography

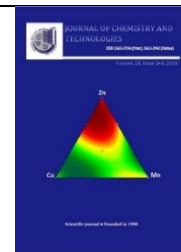
- [1] Gomes de Melo B. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments / B. A. Gomes de Melo, F. L. Motta, M. H. Santana // *Mater Sci Eng C*. – 2016. – Vol. 62. – P. 967–974.
- [2] Rigobello E.S. Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes / E.S. Rigobello, S.X. Campos, E.M. Vieira // *Rev. Amb. Água*. – 2017. – Vol. 12. – P. 774–785.
- [3] Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems / N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang Eds. – John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 904 p.
- [4] Kulikowska D. Kinetics of organic matter removal and humification progress during sewage sludge composting / D. Kulikowska // *Waste Management*. – 2016. – Vol. 49. – P. 196–203.
- [5] Eller W. Studien über huminsäuren. IV. Darstellung und eigenschaften künstlicher und natürlicher huminsäuren / W. Eller // *Liebigs Ann. Chem.* – 1923. – Vol. 431. – P. 133–161.
- [6] Welte E. Über synthesehuminsäuren (Oxydationsmessungen) / E. Welte, M. Schatz, W. Ziechmann // *Naturwiss.* – 1910. – Vol. 41 (9). – P. 213–214.
- [7] Cataldo F. On the structure of macromolecules obtained by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinines / F. Cataldo // *Polym. Int.* – 1998. – Vol. 46. – P. 263–268.
- [8] Cherepanov I. S. Formation of humic substances in the reaction of D-glucose with p-toluidine in anhydrous ethanol / I.S. Cherepanov, P.S. Kryukova // *Proceedings of universities. Applied chemistry and biotechnology*. – 2020. – Vol. 10, No. 2. – P. 188–195.
- [9] Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid / D. Sławińska, K. Polewski, P. Rolewski, J. Sławiński // *Int. Agrophys.* – 2007. – Vol. 21. – P. 199–208.
- [10] Litvin V.A. Synthesis and properties of synthetic fulvic acid derived from hematoxylin / V.A. Litvin, B.F. Minaev, G.V. Baryshnikov // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1086. – P. 25–33.
- [11] Yang T. The copper complexation ability of a synthetic humic-like acid formed by an abiotic humification process and the effect of experimental factors on its copper complexation ability / T. Yang, M. E. Hodson // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 25. – P. 15873–15884.
- [12] Hänninen K.I. Synthesis and characterization of humic acid-like polymers / K.I. Hänninen, R. Klöcking, B. Helbig // *Sci. Total Environ.* – 1987. – Vol. 62. – P. 201–210.
- [13] Synthesis of amino-phenolic humic-like substances and comparison with natural aquatic humic acids: A multi-analytical techniques approach / A.-V. Jung, C. Frochot, S. Parant [et al.] // *Org. Geochem.* – 2005. – Vol. 36. – P. 1252–1271.
- [14] Giannakopoulos E. A humic-acid-like polycondensate produced with no use of catalyst / E. Giannakopoulos, M. Drosos, Y. Deligiannakis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 336. – P. 59–66.

- [15] Пар. 5945446 США, Process for Preparing Synthetic Soil-Extract Materials and Medicaments Based Thereon / Laub R. J. (США); заявник та патентовласник Laub R. J. (США); заявл. 10.02.1997; опубл. 31.08.99.
- [16] Synthesis of humic-like acid from biomass pretreatment liquor: Quantitative appraisal of electron transferring capacity and metal-binding potential / X. Wang, A. Muhmood, R. Dong, S. Wu // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 255. – P. 120243.
- [17] Ziechmann W. Über modellreaktionen zur bildung synthetischer huminsäuren. 2. Die synthese von huminsäuren im neutralen milieu / W. Ziechmann // *Brennstoff-Chem.* – 1960. – Vol. 41. – P. 334.
- [18] Ikan R. Characterization of natural and synthetic humic substances (melanoidins) by stable carbon and nitrogen isotope measurements and elemental composition / R. Ikan, T. Dorsey, I. R. Kaplan // *Anal. Chim. Acta.* – 1990. – Vol. 232. – P. 11.
- [19] Matthiessen A. Determining the redox capacity of humic substances / A. Matthiessen // *Vom Wasser.* – 1995. – Vol. 84. – P. 229–235.
- [20] Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production / P. Hoyos-Martinez, J. Merle, J. Labidi, F.C. Bouhtoury // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 206. – P. 1138–1155.
- [21] Tannins: Extraction from Plants / Aires A. (Ed.). – 2019. – UK, London: IntechOpen. – 136 p.
- [22] Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil / W. Machado, J. C. Franchini, M. de Fátima Guimarães, J.T. Filho // *Heliyon.* – 2020. – Vol. 6(6). – P. e04078.
- [23] Synergistic Extraction and Characterization of Fulvic Acid by Microwave and Hydrogen Peroxide–Glacial Acetic Acid to Oxidize Low-Rank Lignite / Y. Zhang, G. Gong, H. Zheng [et al.] // *ACS Omega.* – 2020. – Vol. 5, № 12. – P. 6389–6394.
- [24] Quantitative and qualitative characterisation of humic products with spectral parameters / E. Filcheva, M. Hristova, P. Nikolova [et al.] // *J. Soils Sediments.* – 2018. – Vol. 18. – P. 2863–2867.
- [25] Struyk, Z. Redox properties of standard humic acids / Z. Struyk, G. Sposito // *Geoderma* 2001. – Vol. 102. – P. 329–346.
- [6] Welte, E., Schatz, M., Ziechmann W. (1910). Über synthesehuminsäuren (Oxydationsmessungen) *Naturwiss.* 41 (9), 213–214. <https://doi.org/10.1007/BF00623027>
- [7] Cataldo, F. (1998). On the structure of macromolecules obtained by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinines. *Polym. Int.*, 46, 263–268. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199808\)46:4<263::AID-PI983>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199808)46:4<263::AID-PI983>3.0.CO;2-0)
- [8] Cherepanov, I. S., Kryukova, P. S. (2020). Formation of humic substances in the reaction of D-glucose with p-toluidine in anhydrous ethanol. *Proceedings of universities. Applied chemistry and biotechnology*, 10 (2), 188–195. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-188-195>
- [9] Sławińska, D., Polewski, K., Rolewski, P., Sławiński, J. (2007). Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid. *Int. Agrophys.* 21, 199–208. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1836-2>
- [10] Litvin, V.A., Minaev, B.F., Baryshnikov, G.V. (2015). Synthesis and properties of synthetic fulvic acid derived from hematoxylin. *J. Mol. Struct.*, 1086, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.091>
- [11] Yang, T., Hodson, M. E. (2018). The copper complexation ability of a synthetic humic-like acid formed by an abiotic humification process and the effect of experimental factors on its copper complexation ability. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 15873–15884.
- [12] Hänninen, K.I., Klöcking, R., Helbig, B. (1987). Synthesis and characterization of humic acid-like polymers. *Sci. Total Environ.*, 62, 201–210. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90502-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90502-X)
- [13] Jung, A.-V., Frochot, C., Parant, S., Lartiges, B.S., Selve, C., Viriot, M.-L., Bersillon, J.-L. (2005). Synthesis of aminophenolic humic-like substances and comparison with natural aquatic humic acids: A multi-analytical techniques approach. *Org. Geochem.*, 36, 1252–1271. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.04.004>
- [14] Giannakopoulos, E., Drosos, M., Deligiannakis, Y. (2009). A humic-acid-like polycondensate produced with no use of catalyst. *J. Colloid Interface Sci.*, 336, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.037>
- [15] Laub, R.J. (1999). US Patent No. 5945446. Newport Beach, Calif.: US.
- [16] Wang, X., Muhmood, A., Dong, R., Wu, S. (2020). Synthesis of humic-like acid from biomass pretreatment liquor: Quantitative appraisal of electron transferring capacity and metal-binding potential. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120243.
- [17] Ziechmann, W. (1960). Über modellreaktionen zur bildung synthetischer huminsäuren. 2. Die synthese von huminsäuren im neutralen milieu. *Brennstoff-Chem.*, 41, 334.
- [18] Ikan, R., Dorsey, T., Kaplan, I. R. (1990). Characterization of natural and synthetic humic substances (melanoidins) by stable carbon and nitrogen isotope measurements and elemental composition. *Anal. Chim. Acta*, 232, 11. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.10.002>
- [19] Matthiessen, A. (1995). Determining the redox capacity of humic substances *Vom Wasser.*, 84, 229–235.
- [20] Hoyos-Martinez, P., Merle, J., Labidi, J., Bouhtoury F.C. (2019). Tannins extraction: A key point for their

References

- [1] Gomes de Melo, B. A., Motta, F. L., Santana, M. H. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater Sci Eng C.*, 62, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- [2] Rigobello, E.S., Campos, S.X., Vieira, E.M. (2017). Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes. *Rev. Amb. Água.*, 12, 774–785. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2022>
- [3] Senesi, N., Xing, B., Huang, P.M. (Eds.). (2009). Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems. John Wiley & Sons, Inc.
- [4] Kulikowska, D. (2016). Kinetics of organic matter removal and humification progress during sewage sludge composting. *Waste Management*, 49, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.005>
- [5] Eller, W. (1923). Studien über huminsäuren. IV. Darstellung und eigenschaften künstlicher und natürlicher huminsäuren. *Liebigs Ann. Chem.*, 431, 133–161. <https://doi.org/10.1002/ilac.19234310108>

- valorization and cleaner production. *J. Clean. Prod.*, 206, 1138–1155.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>
- [21] Aires, A. (Ed.). (2019). Tannins: Extraction from Plants. UK, London: IntechOpen.
- [22] Machado, W., Franchini, J. C., de Fátima Guimarães, M., Filho, J.T. (2020) Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil. *Heliyon*, 6(6), e04078.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04078>
- [23] Zhang, Y., Gong, G., Zheng, H., Yuan, X., Xu L. (2020). Synergistic Extraction and Characterization of Fulvic Acid by Microwave and Hydrogen Peroxide–Glacial Acetic Acid to Oxidize Low-Rank Lignite. *ACS Omega*, 5(12), 6389–6394.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03796>
- [24] Filcheva, E., Hristova, M., Nikolova, P., Popova, T., Chakalov, K., Savov, V. (2018). Quantitative and qualitative characterisation of humic products with spectral parameters. *J. Soils Sediments*, 18, 2863–2867.
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-2021-4>
- [25] Struyk, Z., Sposito, G. (2001). Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 102, 329–346.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4)



UDC 621.357

THE SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE COBALT-BASED COMPOSITES WITH REFRACTORY METALS

Tatiana O. Nenastina,¹ Marina V. Ved',² Mykola D. Sakhnenko,² Valeria O. Proskurina,²
Vita V. Dacenko,¹ Inna O. Lavrova²

¹Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslava Mudrogo St., 61002, Kharkov, Ukraine

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2 Kyrpychova St., 61002 Kharkiv, Ukraine

Received 11 November 2020; accepted 30 November 2020; available online 10 January 2020

Abstract

The possibility of electrosynthesis and control of the surface composition and morphology of the electrolytic cobalt coatings with refractory metals by varying the parameters of electrolysis has been proved. It was found that oxygen and carbon are included in the composition of the coatings as well as the main components, thus such systems can be considered as composite. The coatings deposited by pulsed current can be considered as composite materials the oxide phase for which is formed directly in the electrode process as an intermediate of incomplete reduction of tungstates and hydrolysis of zirconium (IV) salts. The topography of the films is distinguished by the presence of elliptical and spherical grains with crystallite sizes of 80 - 180 nm. On the surface of the coatings, there are hills (large grains) with a diameter of 1 - 3 μm . The fractal dimension of the surface is 2.77, which indicates the 3D mechanism of crystal growth during the formation of coatings. In terms of phase composition, composites are predominantly amorphous materials that contain nanocrystalline cobalt and the intermetallic compound Co_3W and Zr_3Co . The study of the morphology and topography of the composite coatings surface, as well as its quantitative and phase composition, indicates the possibility of photocatalytic activity of the Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 and Co-W-ZrO_2 coatings. Investigation of the photodegradation of the azo dye methyl orange found that the efficiency of MO removal from the solution was 24 %, 18 %, and 10 % for 30 min of ultraviolet irradiation in the presence of Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 and Co-W-ZrO_2 on composite coatings, respectively. The higher photoactivity of Co-Mo-WO_x composite coatings can be explained by the presence of non-stoichiometric molybdenum and tungsten oxides.

Keywords: composite coatings; electrochemical deposition; cobalt; refractory metals; photocatalytic properties.

СІНТЕЗ І ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Тетяна О. Ненастіна,¹ Маріна В. Ведь,² Микола Д. Сахненко,² Валерія О. Проскуріна,²
Віта В. Даценко,¹ Інна О. Лаврова²

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кіричова, 2, м. Харків, 61002, Україна

Анотація

Доведено можливість електросинтезу і керування складом і морфологією поверхні електролітичних покриттів кобальту з тугоплавкими металами варіюванням параметрами електролізу. Встановлено, що поряд з основними компонентами до складу покриттів включаються Оксиген та Карбон, і такі системи можуть розглядатися як композиційні. Покриття, осаджені із застосуванням імпульсного струму, можна вважати композиційними матеріалами, оксидна фаза для яких утворюється безпосередньо в електродному процесі як інтермедіат неповного відновлення вольфраматів та гідролізу солей цирконію. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної і сферичної форми з розмірами кристалітів 80 - 180 нм. На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром 1 - 3 мкм. Фрактальна розмірність поверхні становить 2.77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покриття. За фазовим складом композити є переважно аморфними матеріалами, які містять нанокристалічний кобальт та інтерметаліди Co_3W і Zr_3Co . Дослідження морфології та топографії поверхні композиційних покриттів, а також її кількісного і фазового складу свідчить про можливість фотокаталітичної активності покриттів Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 . Дослідження фотодеструкції азобарвника метилового жовтогогарячого (МО) встановлено, що ефективність видалення МО з розчину складала 24 %, 18 % і 10 % за 30 хв опромінення ультрафіолетом в присутності на композиційних покриттях Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 , відповідно. Вищу фотоактивність композиційних покриттів Co-Mo-WO_x можна пояснити наявністю нестехіометричних оксидів Молибдену і Вольфраму.

*Corresponding author: tel.: 0509719415; e-mail: nenastina@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082028

Ключові слова: композиційні покриття; електролітичне осадження; кобальт; тугоплавкі метали; фотокаталітичні властивості.

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Татьяна А. Ненастина,¹ Марина В. Ведь,² Николай Д. Сахненко,² Валерия О. Проскурина,² Вита В. Даценко,¹ Инна О. Лаврова²

¹Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, ул. Ярослава Мудрого, 25, г. Харьков, 61002, Украина

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина

Аннотация

Доказана возможность электросинтеза и управления составом и морфологией поверхности электролитических покрытий кобальта с тугоплавкими металлами при варьировании параметрами электролиза. Установлено, что наряду с основными компонентами в состав покрытий включаются кислород и углерод, и такие системы могут рассматриваться композиционными. Покрытия, осажденные с применением импульсного тока, можно считать композиционными материалами, оксидная фаза для которых образуется непосредственно в электродном процессе как интермедиат неполного восстановления вольфрамов и гидролиза солей циркония. Топография пленок отличается наличием зерен эллиптической и сферической формы с размерами кристаллитов 80 – 180 нм. На поверхности покрытий встречаются выступы (крупные зерна) диаметром 1 – 3 мкм. Фрактальная размерность поверхности составляет 2.77, что свидетельствует о 3D механизме роста кристаллов при формировании покрытий. По фазовому составу композиты являются преимущественно аморфными материалами, которые содержат нанокристаллический кобальт и интерметаллида Co_3W и Zr_3Co . Исследование морфологии и топографии поверхности композиционных покрытий, а также ее количественного и фазового состава свидетельствует о возможности фотокаталитической активности покрытий Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 и Co-W-ZrO_2 . Исследование фотодеструкции азокрасителя метилового оранжевого (МО) установлено, что эффективность удаления МО из раствора составила 24 %, 18 % и 10 % за 30 мин облучения ультрафиолетом в присутствии на композиционных покрытиях Co-Mo-WO_x , Co-Mo-ZrO_2 и Co-W-ZrO_2 , соответственно. Более высокую фотоактивность композиционных покрытий Co-Mo-WO_x можно объяснить наличием нестехиометрических оксидов молибдена и вольфрама.

Ключевые слова: композиционные покрытия; электрохимическое осаждение; кобальт; тугоплавкие металлы; фотокаталитические свойства.

Introduction

Today, the growth rates of industrial production and economic activities result in the aggravation of the water purification problem that makes the humanity seek for innovative approaches to the ecologization of the technology park [1–3]. The sorption, destruction and separation technologies that are available today resolve the water purification problem only partially, because these require an additional neutralization and disposal of the waste accumulated on the surface of sorbents or filters during the purification process and accordingly, these are not ecologically friendly and economically sound. The photocatalytic method shows up to advantage against a background of aforementioned technologies and is characterized by an entire set of positive properties [4, 5]. The use of nanostructured thin-film materials that are based on catalytically active metals [6–8] and oxides [9–11] creates favorable conditions for the efficient solution of the problems relating to the purification of water polluted with organic pollutants and infectious agents.

The redox reactions progressing on the film surface decompose the pollutants into ecologically friendly components. The photoelectric catalysis exposed to the radiation of visible and ultraviolet ranges acts as a driving factor for these processes. Among the most promising technological approaches to the creation of nanostructured photocatalytic coatings we can distinguish the galvanic approach based on the electrochemical deposition of converted and composite coatings from electrolyte solutions [12, 13]. This method enables the variation of the composition in a wide range and hence, the physical and chemical properties of obtained coatings can also be changed. The major part of this investigation deals with the studies of the photocatalytic properties of titanium dioxide TiO_2 [14–16] that is one of the most extensively studied materials among transition metal oxides due to its unique photo-induced catalytic activity, its intensive interaction with water, nontoxicity, physical stability and chemical inertness. Recently, many other semiconductors such as WO_3 , CdS , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Nb_2O_3 , Fe_2O_3 , SrTiO_3 , etc. were defined as the photocatalysts. In particular, the researchers pay a focused attention to the photoactivity of

tungsten oxide WO_3 [17] and zirconium oxide ZrO_2 [12, 18].

In this connection, the problem of the development of the methods for the electrochemical synthesis of composite coatings based on cobalt with refractory metals oxides (molybdenum, tungsten, zirconium) and the studies of their photocatalytic properties seems to be rather topical because these coatings can be applied for water purification systems and also for the combined purification of water-air mixtures.

Experimental methods

Composite electrolytic coatings were applied onto the copper substrate, grade M0; the sample surface was prepared using a generally-accepted technique. To deposit composite Co-Mo- WO_x , Co-Mo- ZrO_2 , and Co-W- ZrO_2 coatings biligand citrate pyrophosphate electrolytes (Table 1) were used [19, 20]. The pH factor was maintained at the level of 8 by addition of sodium hydroxide and the temperature was equal to 25 °C.

The electrolysis was carried out using the potentiostat IC-Pro in the glass cell according to the two-electrode scheme making use of radial insoluble anodes made of stainless steel of a X18H10T grade. The current density amplitude was varied in the range of 4 to 10 A/dm² and the pulse/pause duration was 5/10 ms. The anode area to the cathode area ratio was maintained within 1:(5 - 7), and the volumetric current density was maintained at the level of 2 A/dm³.

Table 1

The composition of electrolytes for deposition of cobalt-based composite coatings

Electrolyte composition, mol/dm ³	Co-Mo- WO_x	Co-W- ZrO_2	Co-Mo- ZrO_2
CoSO_4	0.2	0.15	0.10
Na_2WO_4	0.16	0.02	-
Na_2MoO_4	0.04	-	0.02
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	-	0.05	0.05
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.2	0.3	0.2
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0.4	0.1	0.1
Na_2SO_4	0.5	0.5	0.5

A chemical composition of the obtained coatings was defined using the data of the energy dispersive spectroscopy and the electronic microprobe analyzer Oxford INCA Energy 350 (the X-ray radiation was excited by way of the sample irradiation by the electron beam with the energy of 15 keV) that was integrated into the system of scanning electron microscope (SEM). The surface morphology was studied using SEM EISS EVO 40XVP [15, 16]. The images were obtained by recording secondary electrons

through electron beam scanning and that allowed us to take high-resolution measurements in a wide contrast range. The images were processed using the software environment SmartSEM.

Atomic force probe microscope (AFM) NT-206 was used to study the surface topology by the contact method using the CSC-37 probe and the cantilever B with the lateral resolution of 3 nm [21, 22]. The scanning domain was fixed within 20,0 × 20,0 μm and the surface relief height was fixed with the resolution of 256 × 256 pixels. The obtained results were visualized by way of the surface reconstruction in the form of 2D and 3D-topography maps (the height is shown by a different color). The obtained AFM images were processed using the Explorer Software by analyzing average statistical amplitude parameters of the surface roughness according to the international standards, i.e. arithmetic average R_a (ISO 4287/1) that defines the surface roughness in the form of the two-dimensional arithmetic values and the mean square value R_q (ISO 4287/1) that is the defining parameter of the surface roughness. Based on the analysis data of the surface profile that was constructed along the section on topographic maps we determined the grain size, its shape and the availability of the anisotropy of the properties. All the structures show the identity of surface characteristics at different scanning sections and it enabled the extrapolation of the data to the characteristics of the tested sample on the whole.

The phase composition of the coatings was studied using the method of X-ray structure analysis and the diffractometer Siemens D500 (Bragg-Brentano's geometric layout) under the copper radiation with the graphite monochromator. The diffractograms were recorded in the angular range of 2 < 2θ < 100 °C with the pitch of 0.02 at the operating voltage of 35 kV and the current of 20 mA.

Photocatalytic properties of the composite cobalt-based coatings were studied using the model reaction of the methyl orange (MO) oxidation. The studies were carried out in the thermostatic photocatalytic reactor at a temperature of 25°C with the continuous mixing; the coloring agent concentration was equal to 4.00·10⁻² g/dm³ (C_0). The solution (pH 6.3) with Co-Mo- WO_x , Co-Mo- ZrO_2 , Co-W- ZrO_2 coated plates was illuminated with the mercury lamp DeLux EBT-01 radiating a soft ultraviolet. All the solutions with obtained catalysts were preliminary held in the dark place during 60 minutes to establish the adsorption equilibrium.

The content of the MO coloring agent in the reactor was determined over equal time intervals using the photocolormetric method according to [11, 12]. The studies of the MO oxidation process were carried out simultaneously using no ultraviolet radiation.

Results and discussion

The photocatalysis is usually described by the group model in which at least the two reactions occur simultaneously, in particular the oxidation reaction with the photogeneration of the holes and the reduction reaction with the photogeneration of the electrons [23].

An enhanced activity of nanosized photocatalysts can be explained by a high degree of the material dispersion, i.e. the number of atoms on the surface or on crystal faces is comparable with the number of atoms inside. In addition, as the particle size of semiconducting photocatalysts approaches several nanometers, the electron wavelength becomes comparable with the crystal size. In this case, the charge carriers are viewed at the quantummechanical level as the particles in the box whose size is defined by crystal sizes. Such nanosized particles of the solid matter in which quantum effects are manifested are called *Q*-

particles [24, 25]. Hence, the surface morphology and topology are considered to be an important factor that has an effect on the photocatalytic activity of nanocomposite materials.

The analysis data of the surface morphology and its composition obtained for the samples with cobalt-based composite coatings are indicative of the fact that a definite amount of carbon and oxygen was detected in addition to basic components, i.e. cobalt, molybdenum, tungsten and zirconium (Fig. 1). It should be noted that the oxygen content is increased with an increase in the content of refractory components in the coatings. An increased content of molybdenum in the Co-Mo-ZrO₂ coating contributes to the formation of the uniform microglobular surface (Fig. 1 b, d) and the availability of zirconium provides a decreased cracking of the coatings (Fig. 1 b, c). Such systems are viewed as composite electrolytic Co-W-ZrO₂, Co-Mo-ZrO₂ and Co-Mo-WO_x coatings due to a considerable amount of oxygen in the composition that is related to the incomplete reduction of tungstate-ions and zirconium hydrolysis (IV) and also the nonuniform distribution of alloy components on the surface.

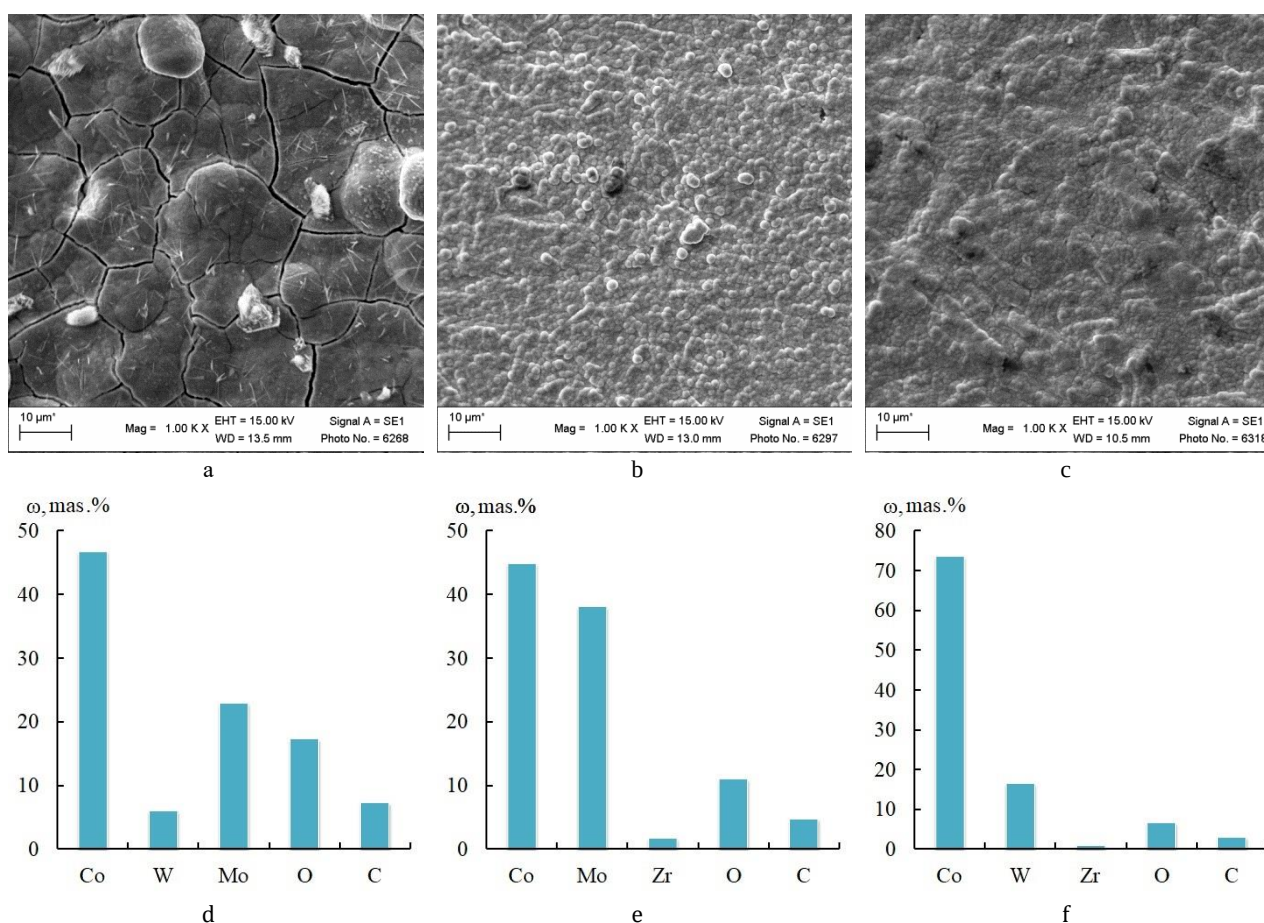


Fig. 1. Morphology (a, b, c) and composition (d, e, f) of composite coatings Co-Mo-WO_x (a, d), Co-Mo-ZrO₂ (b, e) and Co-W-ZrO₂ (c, f)

The coating surface topography analysis gives sufficiently exhaustive information on the adsorption capacity. In the material science, the roughness acts as a surface quality characteristic and it depends on the material treatment method. When depositing galvanic coatings, this parameter reproduces a degree of the substrate roughness and it is a regular result of a mechanism of the nucleation process on the substrate made of the

other metal and the crystal growth during the alloy formation [26, 27]. The atomic-force microscopy data analysis (Fig. 2) is indicative of that the composite Co-Mo-WO_x coatings differ by a more globular and more branched surface in comparison with the coatings containing zirconium oxide (Co-Mo-ZrO₂, Co-W-ZrO₂) in their composition. At the same time, the latter show a greater height difference.

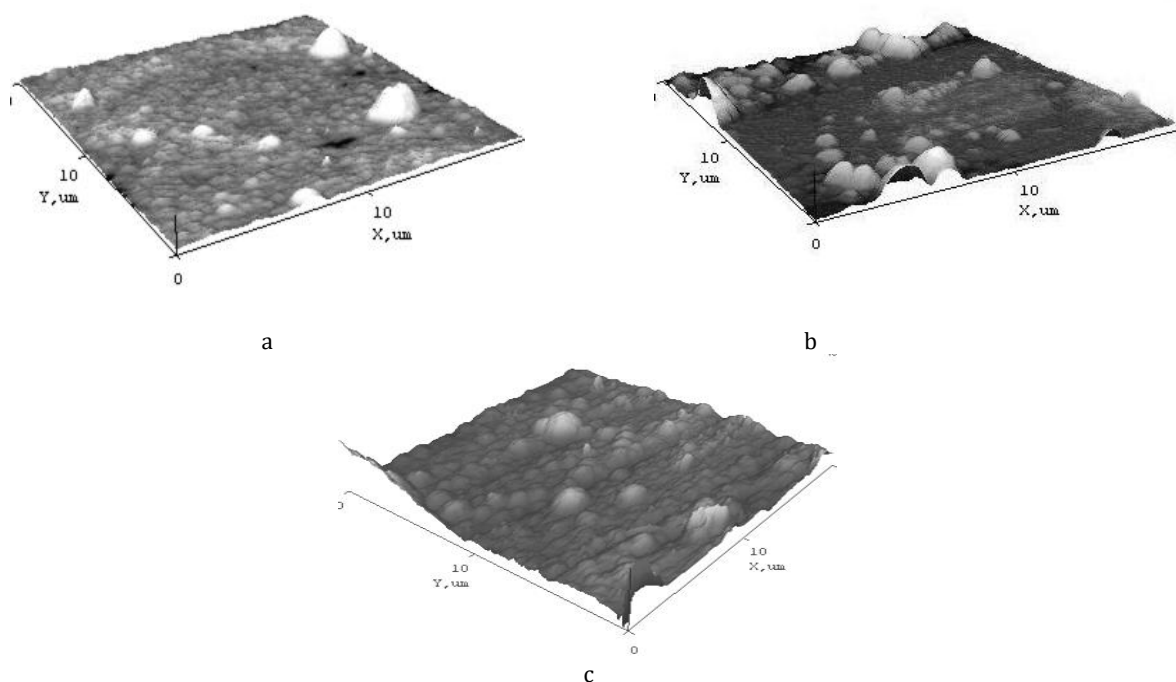


Fig. 2. 3D-maps of surfaces Co-Mo-WO_x (a), Co-W-ZrO₂ (b) and Co-Mo-ZrO₂ (c)

Based on the research data of the surface morphology and topography of composite coatings and also of its quantitative and phase compositions we can assume that these can manifest a photocatalytic activity.

Alongside with the formation of the branched globular surface the phase composition of coatings can turn out to be an important factor that has an effect on coating properties and in particular on the photocatalytic activity because it conditions the surface distribution of active acceptor centers. The CoMoWO_x and CoMoZrO₂ coating samples (Fig.3a, c) represent the amorphous substance and in this case spike transients that are observed on X-ray patterns (Fig.3 a, c) correspond to those of the copper substrate. The CoW ZrO₂ sample (Fig.3b) also gives the X-ray pattern of the amorphous substance that shows the lines of nanocrystalline cobalt and the Co₃W and Zr₃Co intermetallides present in small amounts.

When the coating surface is exposed to the ultraviolet radiation, the catalyst photoexcitation

process occurs due to the formation of the electrons and holes that either directly interact with coloring agent molecules or initiate the formation of OH radicals that have a high reactivity. Hence, the MO destruction process occurs with the intensive solution discoloration.

It was established that the composite Co-Mo-WO_x coating obtained by way of pulsed electrolysis from the citrate-pyrophosphate electrolyte has a higher degree of photoactivity in comparison to zirconium-containing composites that were deposited under the same conditions. Based on the research data of the MO photodestruction (Fig. 4 a) it was established that the efficiency of MO removal from the solution made up 24 %, 18 % and 10 % during the thirty minutes in the presence of composite Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ and Co-W-ZrO coatings, accordingly. To study the kinetics of the MO photodestruction under the action of light in the presence of obtained photocatalysts we constructed the dependences of $\ln(C/C_0) = f(t)$.

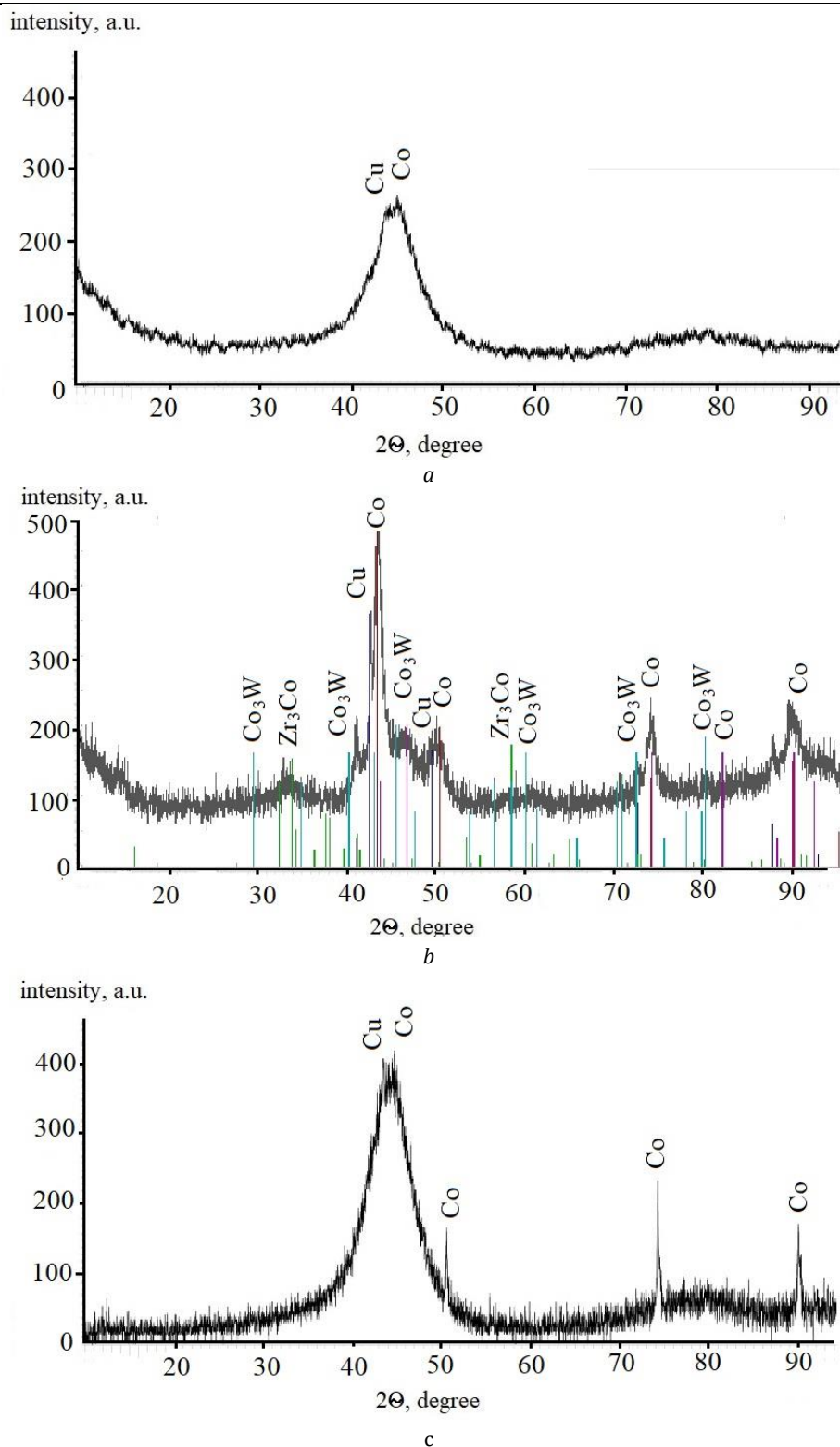


Fig. 3. X-ray patterns of composite coatings Co-Mo-WO_x (a), Co-W-ZrO₂ (b) and Co-Mo-ZrO₂ (c)

The slope of the linearized dependence (Fig. 3, b) defines the speed constant k that is equal to $1.06 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $0.80 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $0.47 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ and Co-W-ZrO₂, accordingly (Fig. 4, b). A higher photoactivity of the composite Co-Mo-WO_x coatings can be

explained by the availability of the two nonstoichiometric molybdenum and tungsten oxides that can form mobile radical oxygen-containing particles under the action of UV radiation with the branched microglobular surface.

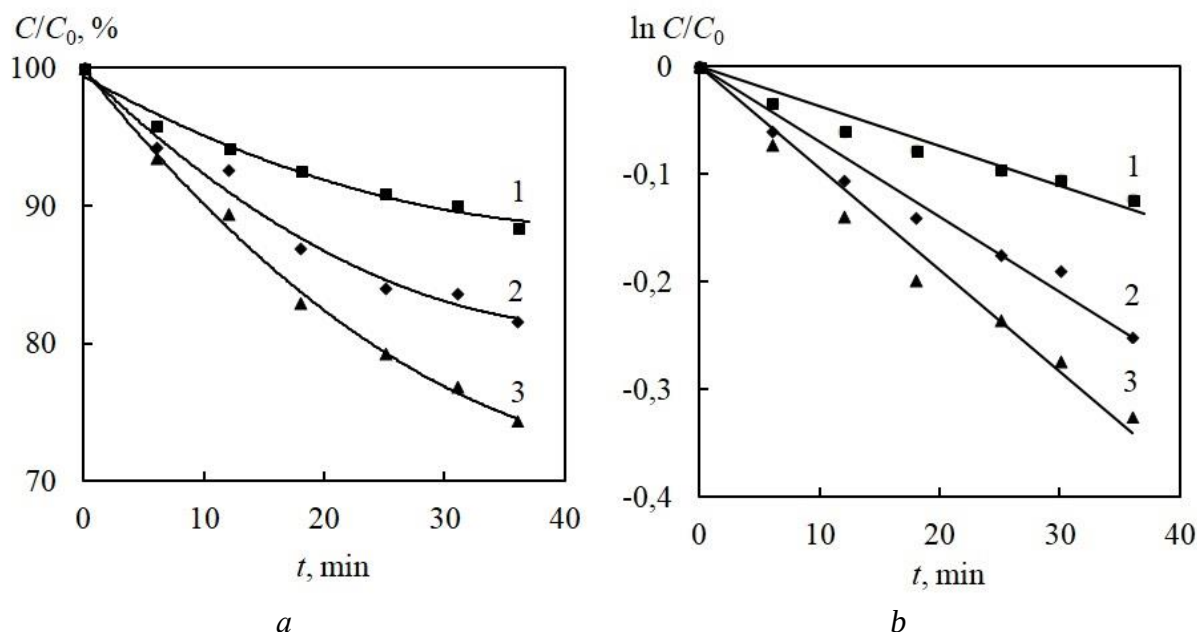


Fig. 4. Change in methyl orange concentration with time of UV irradiation on composites: Co-W-ZrO₂ (1); Co-Mo-ZrO₂ (2); Co-Mo-WO_x (3)

Conclusions

Hence, cobalt-based composite coatings were deposited from the citrate-pyrophosphate electrolyte and these are characterized by microcrystallinity and a sufficiently high degree of the surface development. The composite coatings that contain zirconium oxides in their composition are characterized by a relatively high height difference.

It was shown that the contact masses of Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ and Co-W-ZrO₂ coatings are photocatalytically active in the methyl orange destruction reaction when exposed to UV-radiation and in this case Co-Mo-WO_x coatings have a higher catalytic activity in comparison with Co-Mo-ZrO₂ and Co-W-ZrO₂ coatings and can be comparable with converted titanium oxide coatings. The obtained data are indicative of the possibility of the creation of photocatalytic converters and the mixed composite materials formed on the metal carriers can be used for the sewage water treatment to remove organic aromatic compounds.

Bibliography

- [1] Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis / A. Karakurkchi, N. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 89. – No 5/10. – P. 12–18.
- [2] Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, T. Yu. Myrna // *Functional materials*. – 2017. – Vol. 24. – No. 2. – P. 303–310.
- [3] Liu L. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles / L. Liu, A. Corma // *Chemical Review*. – 2018. – Vol. 118. – No. 10. – P. 4981–5079.
- [4] Vinu R. Environmental remediation by photocatalysis / R. Vinu, G. Madras // *J. of the Indian Institute of Sci.* – 2010. – Vol. 90. – No 2. – P. 189–230.
- [5] Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications / J.-M. Herrmann // *Topics in Catalysis*. – 2005. – Vol. 34. – No 1-4. – P. 49–65.
- [6] Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality (Micro and Nano Technologies Series) / Ed. Ju. Pérez Prieto, M. González Béjar. – Elsevier, 2019 – 284 p.
- [7] Hangfeldt A. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems / A. Hangfeldt, M. Gratzel // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 49 – 68.
- [8] Greeley J. Electronic Structure and Catalysis On Metal Surfaces / J. Greeley, J. K. Norskov, M. Mavrikakis // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2002. – Vol. 53. – No. 4. – P. 319–348.
- [9] Khairy M. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes / M. Khairy, W. Zakaria // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2014. – Vol. 23. – P. 419–426.
- [10] Photoexcited TiO₂ nanoparticles through *OH-radicals induced malignant cells to necrosis / M. Xu, N. Huang, Z. Xiao, Z. Lu // *Supramol. Sci.* – 1998. – Vol. 5. – P. 449 – 451.
- [11] Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected foodborne pathogenic bacteria / B. Kim, D. Kim, D. Cho, S. Cho // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 52. – P. 277 – 281.
- [12] Sakhnenko N. D. Characterization and photocatalytic activity of Ti/Ti_{0.9}Om_{0.1}Zr_xO_y coatings for azo-dye degradation / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', V. V. Bykanova // *Functional materials*. – 2014. – Vol. 21. – No 4. – P. 492–497.
- [13] Bykanova V. V. Synthesis and Photocatalytic Activity of Coatings Based on the Ti_xZr_yO_z System / V. V. Bykanova, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved' // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 51. – No. 3. – Pp. 276–282.

- [14] Solvothermal Syntheses of Semiconductor Photocatalysts of Ultra-high Activities / H. Kominami, J.-I Kato, S. Murakami [et al.] // *Catalysis Today* – 2003. – Vol. 84. – P. 181-189.
- [15] Ohno T. Direct observation of suppressed recombination of electron-hole pairs in the TiO₂ nanopowders with anatase-rutile interface: in-situ NEXAFS study under UV irradiation / T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura // *J. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 105. – P. 2417-2425.
- [16] Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by Co-exposed {001} and {101} facets / J. Yu, J. Low, W. Xiao, P. Zhou // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136, № 25. – P. 8839-8842.
- [17] Photocatalytic WO₃ and TiO₂ Films on Brass / O. Mashtalir, M. Kurtoglu, S. Pogulay [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2012. – Vol. 10. – No. 1. – P. 27-32.
- [18] Yar-Mukhamedova G. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies / G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, M. Koziar // *Applied Surface Science*. – 2017. – No. 421. – P. 68-76.
- [19] Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina // *Applied Surface Science*. – 2018. – No. 445. – P. 298-307.
- [20] Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings / M. Ved' N. Sakhnenko, T. Bairachnaya, N. Tkachenko // *Functional materials*. – 2008. – Vol. 15. – No. 4. – P. 613-617
- [21] Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов М.: Техносфера. – 2005. – 144 с.
- [22] Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings / G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, M. Ved' [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 213(1) – P. 012019.
[doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019](https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012019)
- [23] Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителя хромового коричневого с использованием в качестве катализатора TiO₂ / А. Б. Исаев, Г. А. Магомедова, Н. А. Закараева, Н. К. Адамадзе // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Вип. 52., № 2. – С. 204 – 208.
- [24] UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers / N. Salami, M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, H. R. Zargar // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47. – No 4. – P.1080-1088.
- [25] Артемьев Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ. / Ю. М. Артемьев, В. К. Рябчук. – СПб., 1999. – 304 с.
- [26] Xuetao Yu. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits / Yu. Xuetao // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – No. 9. – P. 1895-1903.
- [27] Shen Y. F. Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating/ Y. F. Shen // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – No. 21. – P. 5140-5145.
- [1] Karakurkchi, A. Sakhnenko, N. Ved', M. Galak, A. Petrukhin, S. (2017). Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 89(5/10), 12-18.
- [2] Ved', M. V. Sakhnenko, N. D. Karakurkchi, A. V. Myrna, T. Yu. (2017). Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 24(2), 303-310.
- [3] Liu, L. Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Review*, 118(10), 4981-5079.
- [4] Vinu, R. Madras, G. (2010) Environmental remediation by photocatalysis. *J. of the Indian Institute of Sci*, 90(2), 189-230.
- [5] Herrmann J.-M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34 (1-4), 49-65.
- [6] Edited by Julia Pérez Prieto, María González Béjar (2019). Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality. *Micro and Nano Technologies Series*.
- [7] Hangfeldt, A. Gratzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev*, 95, 49 – 68.
- [8] Greeley, J. Norskov, J.K. Mavrikakis, M. (2002). Electronic Structure and Catalysis On Metal Surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 53(4), 319-348.
- [9] Khairy, M. Zakaria, W. (2014). Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 419-426.
- [10] Xu, M. Huang, N. Xiao, Z. Lu, Z. (1998). Photoexcited TiO₂ nanoparticles through *OH-radicals induced malignant cells to necrosis. *Supramol Sci*, 5, 449 – 451.
- [11] Kim, B. Kim, D. Cho, D. Cho, S. (2003). Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected foodborne pathogenic bacteria. *Chemosphere*, 52, 277 – 281.
- [12] Sakhnenko, N. D. Ved', M. V. Bykanova, V. V. (2014). Characterization and photocatalytic activity of Ti/TinOm-ZrxOy coatings for azo-dye degradation. *Functional materials*, 21(4), 492-497.
- [13] Bykanova, V. V. Sakhnenko, N. D. Ved', M. V. (2015). Synthesis and Photocatalytic Activity of Coatings Based on the TixZnyOz System. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(3), 276-282.
- [14] Kominami, H. Kato, J.-I Murakami, S.Ishii, Y. Kohno, M. Yabutani, K. Yamamoto, T. Kera, Y. Inoue, M. Inui, T. Ohtani, B. (2003). Solvothermal Syntheses of Semiconductor Photocatalysts of Ultra-high Activities. *Catalysis Today*. 84, 181-189.
- [15] Ohno, T. Sarukawa, K. Matsumura, M. (2001). Direct observation of suppressed recombination of electron-hole pairs in the TiO₂ nanopowders with anatase-rutile interface: in-situ NEXAFS study under UV irradiation. *J. Phys. Chem*, 105, 2417- 2425.
- [16] Yu, J. Low, J. Xiao, W. Zhou, P. (2014). Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity of Anatase TiO₂ by Co-exposed {001} and {101} Facets. *Journal of the American Chemical Society*, 136(25), 8839- 8842.
- [17] Mashtalir, O. Kurtoglu, M. Pogulay, S. Gogotsi, A. Naguib, M. Gogotsi, Y. (2012). Photocatalytic WO₃ and TiO₂ Films on Brass. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10(1), 27- 32.
- [18] Yar-Mukhamedova, G. Sakhnenko, N. Koziar, M. (2017). Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Applied Surface Science*, 421, 68 – 76.
- [19] Yar-Mukhamedova, G. Ved', M. Sakhnenko, N. Nenastina, T. (2018). Electrodeposition and properties of binary

References

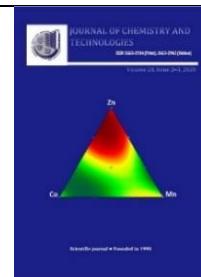
- and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 445, 298 – 307.
- [20] Ved', M. Sakhnenko, N. Bairachnaya, T. Tkachenko, N. (2008). Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings. *Functional materials*, 15(4), 613–617.
- [21] Mironov V.L. (2005). [Osnovy skanirujushhej zondovoj mikroskopii]. *M.: Tehnosfera*. (in Russian).
- [22] Yar-Mukhamedova G, Sakhnenko N, Ved' M, Yermolenko I, Zyubanova S. (2017). Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings, PCM, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 213(1): 012019.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012019>
- [23] Isaev, A. B. Magomedova, G. A. Zakargaeva, N. A. Adamadzieva, N. K. (2011). [Vliyanie davleniya kisloroda na fotokataliticheskoe okislenie azokrasitelya hromovogo korichneвого s ispolzovaniem v kachestve katalizatora TiO₂]. *Kinetika i kataliz*, 52(2), 204 – 208. (in Russian).
- [24] Salami, N. Bayati, M. R. Golestani-Fard, F. Zargar, H.R. (2012). UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers. *Materials Research Bulletin*, 47(4), 1080–1088.
- [25] Artem'ev Ju.M., Rjabchuk V.K. (1999). [Vvedenie v geterogennyj fotokataliz], *S.-Peterb.* (in Russian).
- [26] Yuan, Xuetao (2008). Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1895–1903.
- [27] Shen, Y. F. (2008). Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating. *Surface and Coatings Technology*, 202(21), 5140–5145.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 633.31:66.097.8

ISOLATION OF ALFALFA SEED TRYPSIN INHIBITOR USING AFFINITY CHROMATOGRAPHY

Galyna V. Krusir¹, Valentina G. Zakharchuk², Elena V. Sevastyanova¹, Liudmyla N. Pylypenko¹,
Sergey O. Moshtakov¹

¹Odessa National Academy of Food Technologies, St. Kanatna, 112, Odessa, 65039 Ukraine,

²Odessa National Economic University, str. Preobrazhenskaya 8, Odessa, Ukraine 65000

Received 13 June 2020; accepted 26 November 2020; available online 9 January 2021

Abstract

A protein inhibitor of trypsin of the cultivar Eva alfalfa seeds was isolated and characterized. It has significant antiproteolytic activity and is promising for the creation of compositions that are designed to correct nutrition in various conditions, accompanied by increased activation of proteolytic enzymes. The stages of purification of the trypsin inhibitor from alfalfa seeds included: extraction of 0.05 M borate buffer (pH 7.6), fractionation of the protein component of the extract with ammonium sulfate, followed by dialysis of the fraction between 75% and 100% saturation and affinity chromatography on a biospecific sorbent trypsin - sepharose 4B. Calculations showed that from 100 g of alfalfa seeds of the cultivar Eva, 67.14 mg of trypsin inhibitor was obtained, the inhibitory activity of which is 27.6 IU / mg protein. Experimental data show that the obtained inhibitor reduces trypsin activity by 63.05 % with a weight ratio of inhibitor: enzyme of 1: 1. It is known from literature that a soybean trypsin inhibitor reduces trypsin activity by 30 %. The isolated trypsin inhibitor has significant inhibitory activity, the value of which is higher than the inhibitory activity of the plant trypsin inhibitor from soybeans. Affinity chromatography allowed us to obtain a pure, homogeneous trypsin inhibitor, which has significant antiproteolytic activity, which can be compared with the antiproteolytic activity of known plant trypsin inhibitors. From the obtained experimental data, it follows that both, the obtained inhibitor and the inhibitor, which is part of a commercial preparation, effectively reduce trypsin activity, slightly inhibit chymotrypsin activity, and do not affect α -amylase and protease activity. The above data indicate that the trypsin inhibitor of alfalfa seeds of the cultivar Eva is not a bifunctional inhibitor, since it does not affect the activity of amilolytic enzymes. The isolated inhibitor belongs to proteins with a high degree of hydrophobicity. The composition of amino acids, the side chains of which can take part in the formation of hydrogen bonds, is 25 % of the total number of amino acid residues of the alfalfa seed trypsin inhibitor. For STI, this value is 23%.

Keywords: alfalfa seeds, extraction, affinity chromatography, trypsin inhibitor, amino acid composition, molecular weight.

ВИДІЛЕННЯ ІНГІБІТОРА ТРИПСИНУ НАСІННЯ ЛЮЦЕРНИ З ДОПОМОГОЮ АФІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Галина В. Крусир¹, Валентина Г. Захарчук², Олена В. Севастьянова¹, Людмила М. Пилипенко¹,
Сергій О. Моштаков¹

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна

Одеський національний економічний університет, вул. Преображенська, 8, Одеса, Україна

Анотація

Виділено та охарактеризовано інгібітор білка трипсину сорту насіння люцерни Eva. Він має значну антипротеолітичну активність і є перспективним для створення композицій, призначених для корекції харчування в різних умовах, що супроводжується посиленою активацією протеолітичних ферментів. Етапи очищення інгібітора трипсину з насіння люцерни включали: екстракцію 0.05 М боратного буфера (pH 7.6), фракціонування білкової складової екстракту сульфатом амонію з подальшим діалізом фракції від 75 % до 100% насичення та афінна хроматографія на біоспецифічному сорбенті трипсин – сефароза 4В. Розрахунки показали, що із 100 г насіння люцерни сорту Ева отримано 67.14 мг інгібітора трипсину, інгібуюча активність якого становить 27.6 МО / мг білка. Експериментальні дані показують, що отриманий інгібітор знижує активність трипсину на 63, 05% при ваговому співвідношенні інгібітор : фермент 1 : 1. З отриманих експериментальних даних випливає, що як отриманий інгібітор, так і інгібітор, який входить до складу комерційного препарату, ефективно знижують активність трипсину, дещо пригнічують активність хімотрипсину та не впливають на активність α -амілази та протеази.

Ключові слова: насіння люцерни; екстракція; афінна хроматографія; інгібітор трипсину; амінокислотний склад; молекулярна маса.

*Corresponding author: krussir.65@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082029

ВЫДЕЛЕНИЕ ИНГИБИТОРА ТРИПСИНА ИЗ СЕМЯН ЛЮЦЕРНЫ С ПОМОЩЬЮ АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Галина В. Крусир¹, Валентина Г. Захарчук², Елена В. Севастьянова¹, Людмила Н. Пилипенко¹,
Сергей А. Моштаков¹

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, Одесса, Украина

Одесский Национальный экономический Университет, ул. Преображенская, 8, Одесса, Украина

Аннотация

Выделен и охарактеризован белковый ингибитор трипсина из семян люцерны сорта Eva. Он обладает значительной антипротеолитической активностью и перспективен для создания композиций, предназначенных для коррекции питания в различных условиях, сопровождающихся повышенной активацией протеолитических ферментов. Этапы очистки ингибитора трипсина из семян люцерны включали: экстракцию 0.05 М боратного буфера (pH 7.6), фракционирование белкового компонента экстракта сульфатом аммония с последующим диализом фракции от 75 % до 100 % насыщения и аффинная хроматография на биоспецифическом сорбенте трипсин-сефароза 4В. Расчеты показали, что из 100 г семян люцерны сорта Eva было получено 67.14 мг ингибитора трипсина, ингибирующая активность которого составляет 27.6 МЕ / мг белка. Экспериментальные данные показывают, что полученный ингибитор снижает активность трипсина на 63.05 % при массовом соотношении ингибитор : фермент 1 : 1. Из полученных экспериментальных данных следует, что как полученный ингибитор, так и ингибитор, входящий в состав коммерческого препарата, эффективно снижают активность трипсина, незначительно подавляют активность химотрипсина и не влияют на активность α -амилазы и протезазы.

Ключевые слова: семена люцерны; экстракция; аффинная хроматография; ингибитор трипсина; аминокислотный состав; молекулярная масса.

Introduction

One of the topical and promising areas of biotechnology and pharmacy is the development of drugs that directly affect the enzymatic processes in the body.

Protein inhibitors of proteolytic enzymes play an important role in maintaining homeostasis of a living organism. Due to the low level of stress resistance and reduced immune activity, attacks by viruses of unknown origin are becoming more and more dangerous and lead to the development of gastroepithelial disorders, diabetes, and oncological diseases. Today, the results of numerous laboratory and clinical studies prove that inhibitors of proteolytic enzymes are factors that neutralize disturbances in the processes of blood coagulation, angiogenesis, apoptosis, activation of the complement system [1–3]. In this regard, the question of the search for protease inhibitors is becoming global for many countries of the world. For example, new drugs are being developed, but these developments are only able to influence damaged tissues, reduce the manifestation of symptoms or carry out prevention, but, unfortunately, cannot solve the problem of a genetic nature or congenital pathologies that entail a violation of enzymolysis.

It is known that the secretion of pancreatic juice is regulated by the digestive process. The digestibility of food depends on the level of trypsin and chymotrypsin in the intestine. When the level of these enzymes falls below a critical value, the pancreas begins to produce more

enzymes. Under conditions of binding of trypsin to an inhibitor, digestion can be slowed down and the process of absorption of nutrients normalizes [4; 5].

The effect of trypsin inhibitor on the human body is not limited, however, to digestion functions. Some pathological conditions, such as rheumatoid arthritis, bacterial pneumonia, peritonitis, are characterized by excessive activation of proteolysis. The introduction of additional amounts of inhibitors into the body is one of the methods of treatment of these diseases [1].

The antioxidant effect of chymotrypsin inhibitors from soy, beans and potatoes is proved, which depends on both the dose and the type of inhibitor. It is generally accepted that inhibitors protect cells of the gastrointestinal tract from oxidation, first of all [5]. The mechanism of this protection is not studied enough, but it is believed that the sulfur atoms of the inhibitor molecules are able to bind radicals, prevent their oxidation and the formation of hydrogen peroxide.

Inhibitors also exhibit antiviral, antimicrobial activity, have anti-inflammatory, anticoagulant effects [1].

The last example explains the importance of searching not only for natural substances, especially of domestic origin, but also for new approaches to obtaining protease inhibitors due to the fact that today the prompt solution to the problem of maintaining homeostasis, which is

associated with the life and health of the population, is a fundamental factor in the development of food technologies, biomedicine, biotechnology and pharmacy.

Recently, more and more attention of researchers is attracted by plant seeds, in particular buckwheat, wheat, lupine, rye, pepper, mustard, potato, as promising technological plant sources of protease inhibitors [5]. However, despite this, the search for new, alternative sources has been and remains relevant.

The daily rate of protease inhibitors, for example, in Russia is 0.5 % [6]. This indicates the need to find useful edible sources.

Researchers [7] studied the issue of trypsin immobilization in a chitosan matrix, however, the use of chitosan in many cases is limited due to its high cost. The authors [8-16] proposed alginic and pectic acid and xanthanum as matrices for the immobilization of protease inhibitors, but the developments can only be used for pharmaceutical or food compositions. These developments do not solve congenital pathologies or acquired disorders of the enzyme system.

The authors [17] investigated a new thermostable trypsin inhibitor obtained from chanyar seeds (*Geoffroea decorticans*), which can be used as a natural and hyperstable antidiabetic drug with antithrombotic and hypoglycemic effects.

In the research [18], the effect of a trypsin inhibitor (CgTI) obtained from cassia (*Cassia grandis*) was studied. Previous research on CgTI has shown it to be a promising biotechnology and biomedical drug.

Legumes, in particular alfalfa (*Medicago sativa*), contain a significant amount of biologically active compounds, especially low molecular weight proteins, which are natural inhibitors and have a wide spectrum of biological activity. From the literature review, it is clearly seen that the raw materials for inhibitors are mainly vegetable. The monitoring of raw materials was carried out, according to which the seeds of alfalfa of the Eva species were selected as the most economically profitable, efficient, rational [19].

The choice of raw materials was carried out according to the criterion of inhibitory activity.

The aim of the work is the development of methods for isolation and description of the action of a protein trypsin inhibitor, derived from alfalfa seeds of the cultivar Eva, zoned in Ukraine, which has high antiproteolytic activity [20] and is promising as a component of food compositions

intended for nutrition correction in various conditions, accompanied by increased activation of proteolytic enzymes.

Objects of research were alfalfa seeds of the cultivar Eva. Trypsin of the human pancreas (Sigma, T6424) Sepharose 4B was used as the sorbent. Its activation was carried out using benzoquinone [20], which was synthesized according to the procedure [21] from previously purified hydroquinone [22].

Experimental

1. Covalent binding of the activated carrier to trypsin was carried out by the following method: to 3 ml of activated Sepharose 4B gel 3 ml of 0.1 M phosphate buffer (pH 7.6) was added. The binding reaction was carried out at 4 ° C for 24 hours. The resulting trypsin-sepharose 4B gel was washed with distilled water on a glass filter, and then in a column (1x15 cm), sequentially treated with 1 M KCl in 0.1 M Na-acetate buffer, pH 4 for 24 hours, 1 M KCl in 0.1 M phosphate buffer, pH 8.0 for 24 hours and washed with distilled water until no absorption at 280 nm.

2. Degreasing of alfalfa seeds was performed in a Soxhlet apparatus using petroleum ether. Extraction of trypsin inhibitor from alfalfa seeds was performed with 0.05 M borate buffer (pH 7.6), containing 0.5 M NaCl (hydromodule 100) at temperature of 18–25 ° C. The extract was heated at 70 ° C for 10 minutes to inactivate proteases that could be extracted from alfalfa seeds. The precipitate was separated from the supernatant by centrifugation at 8000 rpm for 20 minutes.

3. It has previously been stated that the trypsin inhibitor of alfalfa seed, which belongs to the Kunitz family of inhibitors, is an albumin protein. In this regard, its fractionations were performed with ammonium sulfate with a degree of salt saturation between 75 and 100 % (F75–100). The protein solution was stirred and centrifuged at 8.000 rpm for 20 minutes after each salt injection. Fractions with ammonium sulfate were performed at 4 ° C for 40 minutes [23]. The resulting precipitate was dissolved in distilled water, the protein suspension was transferred to a dialysis chamber with a porous membrane and dialyzed against distilled water for 3 days. The precipitate was separated from the liquid phase by centrifugation at 5.000 rpm for 30 minutes. The resulting supernatant was added to a column with an affinity sorbent.

4. The inhibitor solution was passed through a column (1x15 cm) with trypsin-sepharose 4B sorbent at a rate of 15 ml / min. After saturation of the sorbent, which was controlled by the

appearance of inhibitor activity in the eluate with respect to trypsin, the gel was washed with 0.05 M Tris / HCl buffer, pH 8.0. The gel in the column was washed with 1 M NaCl solution, 8 M urea 0.05 M Tris / HCl buffer (pH 8). The desorption of the inhibitor was carried out with a 10.0 M HCl solution. The active fraction was neutralized to pH 8.0 with 1 M NaOH solution and freeze-dried.

5. The purified inhibitor was investigated by gel electrophoresis in Tris-glycine buffer pH 8.3 using 15 % polyacrylamide gel (PAGE) on a 2219 Multitemp II Thermostatic Circulator. As markers were used: phosphorylase B (92500 Da), BSA (37000 Da), egg albumin (15000 Da), carbohydrase (29000 Da), soy trypsin inhibitor (21000 Da), cytochrome C (12000 Da), inhibitor from cattle lungs (6000 Da). Samples were treated at 4 ° C for 3 hours with a current of 20 mA. Protein was fixed with a 60% aqueous trichloroacetic acid solution for 3 hours at room temperature. The gel was stained with Kumashi-250 paint for 4 hours at temperature of 18–25 °C. The gel was washed with a 7 % solution of acetic acid in a 10 % solution of isopropyl alcohol [24].

6. Inhibitory activity (IA) was determined by the degree of inhibition of the enzymatic activity of trypsin and expressed in inhibitory units (IU). Trypsin activity was expressed by the amount of casein, which was processed with 1 g of protein prepared at 37 °C for 1 minute. Casein acc. to Hammarsten was used as a substrate.

7. Protein content was determined by the Lowry-Hartree method [25].

After degreasing and extraction of protein substances, the protein component of alfalfa seeds was fractionated. The most common and classic is the method of fractionation of extracted proteins with salts to obtain solutions of varying degrees of saturation. The analysis of resource [26] indicates that inhibitors of proteolytic enzymes are in the albumin fraction. This explains the study of inhibitory activity in the fraction of protein substances obtained by the degree of saturation of saline solutions from 75 % to 100 %.

Results and discussions

The stages of purification of the trypsin inhibitor from alfalfa seeds included: extraction of 0.05 M borate buffer (pH 7.6), fractionation of the protein component of the extract with ammonium sulfate, followed by dialysis of the fraction between 75 % and 100 % saturation $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and affinity chromatography on a biospecific sorbent trypsin – sepharose 4B (table 1).

Table 1
Stages of purification of a trypsin inhibitor from alfalfa seeds of the cultivar Eva (0.7 g of homogenized seeds)

Stages of purification	Stage 1 (extraction)	Stage 2 (fractionation and dialysis)	Stage 3 (affinity chromatography)
Volume, cm ³	70	130	67
IA, IU / cm ³	0.27	0.14	0.19
Protein, mg / cm ³	0.940	0.020	0.007
Total protein, mg	65.80	2.60	0.47
Total IA, units	18.90	18.14	13.00
Specific IA, IU / mg	0.29	7.00	27.60
Degree of purification	1.0	25.0	95.3
Output, %	100.0	96.0	68.7

As given in table. 1 data show that the extract with a protein content of 0.940 mg / cm³ and inhibitory activity of 0.27 IA / cm³ was purified to a protein content in the active fraction of the eluate after affinity chromatography of 0.007 mg / cm³, which has an inhibitory activity of 0.19 IU / cm³. The degree of purification of the inhibitor is 95.3. Thus, calculations show that from 100 g of alfalfa seeds of the cultivar Eva, 67.14 mg of trypsin inhibitor was obtained, the inhibitory activity of which is 27.6 IU / mg protein. Experimental data show that the obtained inhibitor reduces trypsin activity by 63, 05% with a weight ratio of inhibitor: enzyme of 1: 1. It is known from literature that a soybean trypsin inhibitor reduces trypsin activity by 30%. Thus, the isolated trypsin inhibitor has significant inhibitory activity, the value of which is higher than the inhibitory activity of the plant trypsin inhibitor from soybeans.

From the table it can be concluded that the alfalfa seed inhibitor can be isolated using affinity chromatography on immobilized trypsin in almost one stage with a yield of 68.7 % and a high degree of purification. The calculation shows that 100 g of alfalfa seeds contains about 67 mg of trypsin inhibitor.

The substance is a white hygroscopic powder, highly soluble in water.

The trypsin inhibitor protein was purified using trypsin-sepharose 4B affinity chromatography. The results of the determination of IA and protein concentration in the collected (VI) eluate fractions are shown in Fig. 1.

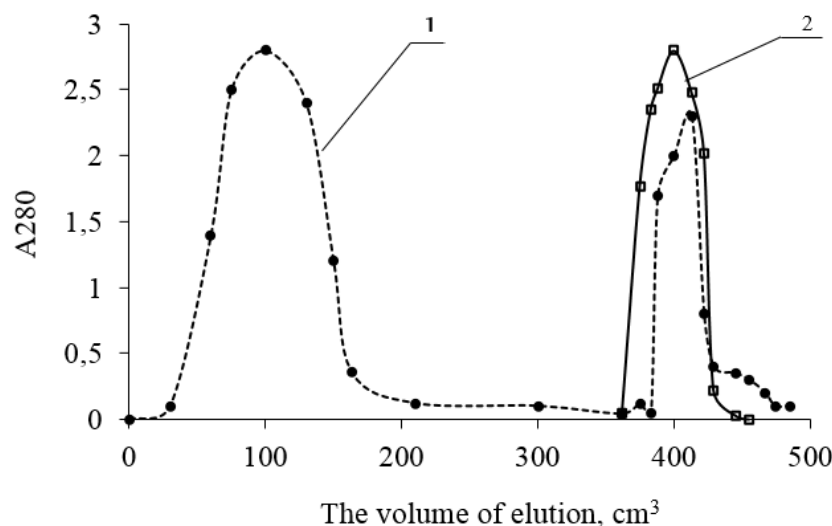


Fig. 1. Affinity Chromatography on Trypsin Sepharose: Protein – 1, Trypsin inhibitor – 2

The molecular weight (M_r) of the obtained protein was determined by electrophoresis in 15 % SDS (Fig. 2).

It was shown that using the described method of purification of the trypsin inhibitor, a protein with a molecular weight of 20.24 kDa was obtained, which was calculated using a calibration curve (Fig. 3).



Fig. 2. Electrophoregram of the isolated trypsin inhibitor alfalfa seeds (determination of molecular weight). 1 – sample of trypsin inhibitor; 2 – markers [18]

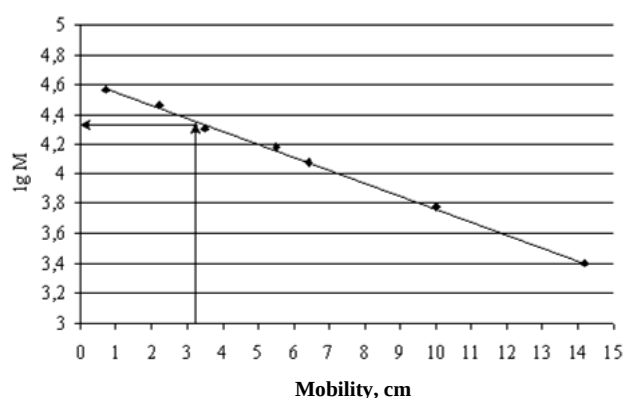


Fig. 3. Calibration curve for calculating the molecular weight of the trypsin inhibitor

Thus, affinity chromatography allowed us to obtain a pure, homogeneous trypsin inhibitor, which has significant antiproteolytic activity, which can be compared with the antiproteolytic activity of known plant trypsin inhibitors.

The amino acid composition of the obtained trypsin inhibitor was studied (Table 2).

Analysis of the data shown in table 2 indicates that the alfalfa seed inhibitor is significantly different in amino acid composition from the Bauman-Birk inhibitor. These differences are primarily expressed in a low cysteine content and a higher content of residues with hydrophobic side chains. It is important that for a smaller number of disulfide bonds, the conformation stability of an alfalfa seed inhibitor to a greater extent than that of a Bauman-Birk inhibitor depends on hydrophobic interactions.

Table 2

Amino acid composition of trypsin inhibitors of alfalfa, Kunitz (STI) and Bauman-Birk (BBI)

Amino acid	Amount of residues		
	TI-1	STI [3]	BBI [3]
Asp	16.4(16)	26	12
Tle	6.2(6)	7	2
Ser	14.8(15)	11	8
Glu	18.1(18)	18	7
Pro	15.2(15)	10	6
Gly	20.2(20)	16	0
Ala	8.0(8)	8	4
Val	1.4(14)	14	1
Cys	3.9(4)	4	14
Met	1.8(2)	2	1
Ile	13.3(13)	14	2
Leu	17.3(17)	15	2
Phe	4.8(5)	9	2
Tyr	7.3(7)	4	2
Lys	13.9(14)	10	5
His	3.1(3)	2	1
Arg	8.3(8)	9	2
Trp	0.8(1)	2	0
The total amount of residues	186	181	71
M_r	20238	20100	8000

One of the main characteristics of natural inhibitors is the specificity of their action on various enzymes. In the table. Figure 3 shows comparative data on the specificity study of a

trypsin inhibitor, alfalfa seeds of the cultivar Eva and the preparation of a protease inhibitor from cattle lungs (preparation «Contrical» from AWD pharma GmbH & Co. KG).

Table 3

Comparative specificity of trypsin inhibitor alfalfa seeds Eva and the preparation «Kontrikal» (weight ratio of inhibitor : enzyme – 1 : 1)

Number in sequence	Enzyme	Inhibitory activity of trypsin inhibitor alfalfa seeds, %	Inhibitory activity of the preparation «Kontrikal», %
1	Pronase E (from <i>Streptomyces griseus</i>)	Does not inactivate	Does not inactivate
2	Protease C	Does not inactivate	Does not inactivate
3	Pepsin	Does not inactivate	Does not inactivate
4	Pancreatin	Does not inactivate	Does not inactivate
5	Oraza	Does not inactivate	Does not inactivate
6	Chymotrypsin	23.5	37.3
7	Trypsin	92.6	97.0
8	α - Amylase	Does not inactivate	Does not inactivate
9	β - Amylase	Does not inactivate	Does not inactivate

From the obtained experimental data, it follows that the obtained inhibitor and inhibitor, which is part of a commercial preparation, effectively reduce trypsin activity, slightly inhibit chymotrypsin activity, and do not affect α -amylase and protease activity. Thus, the above data indicate that the trypsin inhibitor of alfalfa seeds of the cultivar Eva is not a bifunctional inhibitor, since it does not affect the activity of amilolytic enzymes.

In fig. 4. shows the results of studies on the inhibition of trypsin of the human pancreas by an

isolated inhibitor. It effectively inhibits trypsin activity. The inhibition curve is linear until 90 % inhibition is achieved. The extrapolation of its linear portion of the curve to the point corresponding to zero enzymatic activity indicates 100% inhibition with a molar ratio of inhibitor: enzyme of 1: 1. Thus, one molecule of the trypsin inhibitor of alfalfa seeds is able to bind one molecule of trypsin. By the nature of the action on trypsin, the alfalfa seed inhibitor is similar to the Kunitz inhibitor [20].

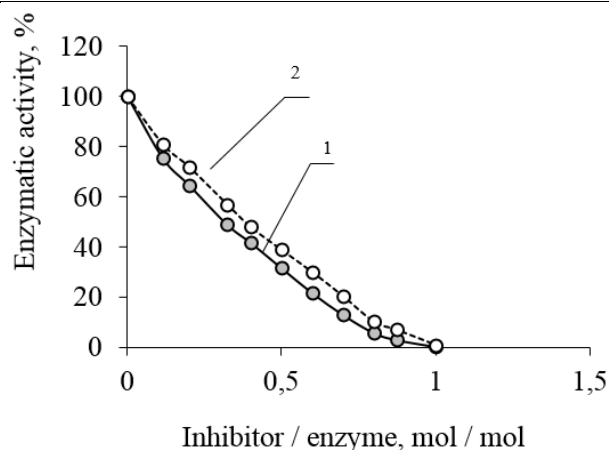


Fig. 4. Dependence of trypsin activity on the concentration of the inhibitor: TI (trypsin inhibitor) of alfalfa seeds – 1; Contrikal – 2

A study of the action of trypsin inhibitor (IT) in concentrations from 0.1 mg / cm³ to 1 mg / cm³ on the proteolytic activity of trypsin (Fig. 7) showed that the linear relationship between the amount of IT added to the incubation mixture and enzymatic activity remains almost until 90 % inhibition. Extrapolation to the value of the enzymatic activity equal to zero allowed us to conclude that when the enzyme-inhibitor complex is formed, one IT molecule of alfalfa seeds and one Kontikal molecule binds one trypsin molecule.

In general, the amino acid composition of an alfalfa seed inhibitor is characterized by properties common to STI family inhibitors. As already noted, the molecule of the isolated inhibitor contains a significant amount of acidic amino acid residues, as well as glycine and amino acids with non-polar side chains (Pro, Val, Leu, Ile). The amount of non-polar side chains (NPS) calculated by the Bigelow method [26] is 0.39 (0.38) for the alfalfa seed trypsin inhibitor. For STI, this value is 0.29. Thus, the isolated inhibitor belongs to proteins with a high degree of hydrophobicity. The composition of amino acids, the side chains of which can take part in the formation of hydrogen bonds, is 25 % of the total number of amino acid residues of the alfalfa seed trypsin inhibitor. For STI, this value is 23 %.

Conclusions

The results of the study make it possible to predict the feasibility of using alfalfa seeds of the Eva variety as a source of inhibitors of enzyme activity and to recommend them as a prescription component in food or dietary supplements, in particular, regulating the functional activity of the digestive system.

Bibliography

- [1] Сыновец А.С. Ингибиторы протеолитических ферментов в медицине / А.С. Сыновец, А.П. Левицкий – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Здоровья, 1985. – 72 с.
- [2] Isolation and physicochemical properties of tomato seed protease/ G.V. Krusir, S.V. Beltyukova, O.O. Liventsova [et al.] // Pharmacom. – 2019. – № 4. – P.28–36.
- [3] Кислухина О.В. Ферменты в производстве пищи и кормов / О.В. Кислухина. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 335 с.
- [4] Марри Р. Биохимия человека / Р. Марри, Д. Греннер, П. Мейес. – М.: Мир, Т 2. – 1993. – 414 с.
- [5] Мосолов В.В. Растительные белки ингибиторы протеолитических ферментов / В.В. Мосолов, Т. А. Валуева. – М.: ВИНТИ. – 1993. – 207 с.
- [6] Соломинцев М. В. Определение активности ингибиторов протеолитических ферментов в пищевых продуктах / М. В. Соломинцев, М.П. Могильный // Известия вузов. Пищевая технология. – 2009. – № 1. – С. 13–16.
- [7] Chanphai P. Chitosan nanoparticles conjugate with trypsin and trypsin inhibitor / P.Chanphai, H.A.Tajmir-Riahi // CarbohydratePolymers. – 2016. – V. 144. – P. 346–352.
- [8] Kondratjuk N. Investigation of the films based on the uronate polysaccharides by the method of differential scanning calorimetry / N. Kondratjuk, Y. Pyvovarov, T. Stepanova [et al.] // Food Science and Technology. – 2018. – № 12(3). – P.34–39.
- [9] Chanphai P. Trypsin and trypsin inhibitor bind PAMAM nanoparticles: Effect of hydrophobicity on protein-polymer conjugation / P.Chanphai, H.A.Tajmir-Riahi // J Colloid Interface Sci. – 2016. – V.1. – N.461. – P. 419–424.
- [10] Chanphai P. PEG and mPEG-anthracene conjugate with trypsin and trypsin inhibitor: hydrophobic and hydrophilic contacts / P. Chanphai, D. Agudelo, H.A. Tajmir-Riahi // J Biomol Struct Dyn. – 2017. – V. 35(10). – P. 2257–2268.
- [11] Chanphai P. Aggregation of trypsin and trypsin inhibitor by Al cation / P. Chanphai, L. Kreplak, H. A. Tajmir-Riahi // J. Photochem. Photobiol. – 2017. – V.169. – P. 7–12.
- [12] Chanphai P. Conjugation of chitosan nanoparticles with biogenic and synthetic polyamines: A delivery tool for antitumor polyamine analogues / P. Chanphai, H.A.Tajmir-Riahi // Carbohydr Polym. – 2017. – V.5(152). – P.665–671.
- [13] Chanphai P. Encapsulation of testosterone by chitosan nanoparticles. Conjugation of chitosan nanoparticles with biogenic and synthetic polyamines: A delivery tool for antitumor polyamine analogues / P. Chanphai, H.A.Tajmir-Riahi // Int J Biol Macromol. – 2016. – V.98. – P. 535–541.
- [14] Matias L. L. R. Tamarind Trypsin Inhibitor in Chitosan-Whey Protein Nanoparticles Reduces Fasting Blood Glucose Levels without Compromising Insulinemia: A Preclinical Study / Matias LLR, Costa ROA, Passos TS [et al.] // Nutrients. – 2017. – V.14(11). – P. 27–70.
- [15] The first thermostable trypsin inhibitor from Geoffroea decorticans seeds. A novel natural drug with potential application in biomedicine / Ju. Cotabarrena, D. Ju. Broitmana, E. Quirogab [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – V. 148. – P. 869–879.

- [16] Кондратюк Н. В. Реологічні властивості гелів харчових плівкоутворюючих на основі уронатних полісахаридів / Н.В. Кондратюк, Є.П. Пивоваров, А.М. Падалка [та ін.] // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. пр. – Харків: ХДУХТ. – 2017. – Вип. 2(26). – С. 86–93.
- [17] Cotabarren J. Biotechnological, biomedical, and agronomical applications of plant protease inhibitors with high stability: A systematic review / J. Cotabarren, D. Lufrano, M. G. Parisi [et al.] // *Plant Science* – 2020. – V. 292. – P. 234–245.
- [18] Thermostable Kunitz trypsin-inhibitor purified from *Cassia grandis* seeds: Purification, characterization and termiticidal activity *International / M. P. Romero, V. Brandão-Costa, A. A. L. Ferreira, F. Porto // Journal of Biological Macromolecules.* – 2018/ – V.118. - Part B. - P. 2296–2306.
- [19] Крусір Г.В. Прогнозування ефективних методів стабілізації рослинних біокоректорів / Г. В. Крусір // *Зернові продукти і комбікорми.* – 2010. – № 2. – С. 15–18.
- [20] Brand J. Covalent attachment of proteins to polysaccharide carriers by means of benzoquinone / J. Brandt, L. Andersson, J. Porath // *Biochimica et Biophysica Acta.* - 1975. – V. 386. – P. 196–202.
- [21] Агромонов А. Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А. Е. Агромонов, Ю. С. Шабаров. – М.: изд. МГУ, 1971. – 275 с.
- [22] Perrin D. D. Purification of Laboratory chemicals / D. D. Perrin, W. L. Armarego, D. R. Perrin. – Pergamon Press-Oxford, 1966. – 181 p.
- [23] Hartree E. F. Determination of protein: A modification of the Lowry method that gives a linear photometric response / E. F. Hartree // *Analytical Biochemistry.* – 1972. – V. 48. – P. 422 – 427.
- [24] Скоупс Р. Методы очистки белков / Р. Скоупс. – М.: Мир, 1985. – 258 с.
- [25] Остерман Л. А. Методы исследования белка и нуклеиновых кислот: Электрофорез и ультрацентрифугирование (практическое пособие) / Л. А. Остерман. – М.: Наука, 1981. – 288 с.
- [26] Мосолов В. В. Выделение из семян фасоли специфического ингибитора сериновых протеиназ микроорганизмов / В.В. Мосолов, Е.Л. Малова, А.Н. Чебан // *Биохимия.* – 1983. – Т. 48. – Вип. 10. – С. 1680 – 1686.
- [7] Chanphai, P., Tajmir-Riahi, H.A. (2016). [Chitosan nanoparticles conjugate with trypsin and trypsin inhibitor]. *Carbohydrate Polymers*, 144, 346–352.
- [8] Kondratjuk, N., Pyvovarov, Y., Stepanova, T., Matsuk, Y. (2018). Investigation of the films based on the uronate polysaccharides by the method of differential scanning calorimetry. *Food Science and Technology*, 12(3). <https://doi.org/10.15673/fst.v12i3.1037>
- [9] Kondratyuk, N.V., Pyvovarov, Ye. P., Padalka, A. M., others. (2017). [Rheological properties of food film-forming gels on the basis of uroconate polysaccharides] *Progressive techniques and technologies of food production, restaurant business and trade: coll. science. Kharkiv: KhDUHT.* 2 (26), 86–93. (in Ukrainian).
- [10] Chanphai P, Tajmir-Riahi HA. (2016) Trypsin and trypsin inhibitor bind PAMAM nanoparticles: Effect of hydrophobicity on protein-polymer conjugation. *J Colloid Interface Sci.* 2016 Jan 1;461:419–424. doi: 10.1016/j.jcis.2015.09.048.
- [11] Chanphai P, Agudelo D, Tajmir-Riahi HA. (2016) PEG and mPEG-anthracene conjugate with trypsin and trypsin inhibitor: hydrophobic and hydrophilic contacts. *J Biomol Struct Dyn.*, 35(10):2257–2268. doi: 10.1080/07391102.2016.1214621.
- [12] Chanphai P, Kreplak L, Tajmir-Riahi HA. (2017) Aggregation of trypsin and trypsin inhibitor by Al cation. *J Photochem Photobiol B.* ;169:7–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.02.018>.
- [13] Chanphai P, Tajmir-Riahi HA. (2016) Conjugation of chitosan nanoparticles with biogenic and synthetic polyamines: A delivery tool for antitumor polyamine analogues. *Carbohydr Polym.* 5;152:665–671. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.06.113.
- [14] Chanphai. P., Tajmir-Riahi, H.A. (2017) Encapsulation of testosterone by chitosan nanoparticles. *Int J Biol Macromol.* 98:535–541. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.007>.
- [15] Matias, L.L.R., Costa, R.O.A, Passos, T.S., Queiroz, J.L.C., Serquiz, A.C., Maciel, B.L.L., Santos, P.P.A., Camillo, C.S., Gonçalves, C., Amado, I.R., Pastrana, L., Morais, A. (2019). Tamarind Trypsin Inhibitor in Chitosan-Whey Protein Nanoparticles Reduces Fasting Blood Glucose Levels without Compromising Insulinemia: A Preclinical Study. *Nutrients.* 14;11(11):2770. <https://doi.org/10.3390/nu11112770>.
- [16] Cotabarrena, Ju., Broitmana, D. Ju., Quirogab, E., Obregóna, W.D. (2020). [The first thermostable trypsin inhibitor from *Geoffroea decorticans* seeds. A novel natural drug with potential application in biomedicine]. *International Journal of Biological Macromolecules.* 148, 869–879.
- [17] Cotabarren, J. D. Lufrano, M.G. Parisi, D. (2020). Biotechnological, biomedical, and agronomical applications of plant protease inhibitors with high stability: A systematic review. *Plant Science*, 292, 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.110398>
- [18] Krusir, G.V. (2010). [Forecasting of effective methods of stabilization of plant biocorrectors]. *Grain products and compound feeds.* 2, 15–18. (in Ukrainian).
- [19] Brandt, J., Andersson, L.-O., Porath, J. (1975). [Covalent attachment of proteins to polysaccharide carriers by means of benzoquinone]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 386, 196–202.
- [20] Agromonov, A. E., Shabarov, Yu. S. (1971). [Laboratory work in an organic practicum]. *Moscow: MSU.* (in Russian)

References

- [1] Synovets, A.S., Levitsky, A.P. (1985). [Inhibitors of proteolytic enzymes in medicine]. *Kiev: Zdorovia.* (in Russian)
- [2] Krusir, G.V., Belyukova, S.V., Liventsova, O.O., Prylutsky, V.P. (2019). Isolation and physicochemical properties of tomato seed protease. *Pharmacom.* 4:28–36.
- [3] Kislukhina, O.V. (2002). [Enzymes in food and feed production]. *Moscow: DeLi print.* (in Russian)
- [4] Marri, R., Grenner, D., Meyyes, P. [Human Biochemistry]. *Moscow: Mir.* (in Russian)
- [5] Mosolov, V.V., Valueva, T.A. (1993). [Plant proteins are inhibitors of proteolytic enzymes]. *Moscow: VINITI.* (in Russian).
- [6] Solomintsev, M.V., Mogilny, M.P. (2009). [Determination of the activity of inhibitors of proteolytic enzymes in food products] *Izvestiya vuzov. Food technology*, 1, 13–16. (in Russian).

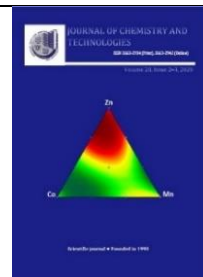
-
- [21] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Dawn, R. P. (1966). Purification of Laboratory chemicals. *Pergamon Press-Oxford*.
- [22] Hartree E. F. (1972). [Determination of protein: A modification of the Lowry method that gives a linear photometric response]. *Analytical Biochemistry*, 48, 422 – 427.
- [23] Scopes R. (1985). [Methods of protein purification]. Moscow: Mir. (in Russian)
- [24] Osterman L.A. (1981). [Methods for the study of protein and nucleic acids: Electrophoresis and ultracentrifugation (a practical guide)]. Moscow: Nauka. (in Russian).
- [25] Mosolov, V. V., Malova, E. L., Cheban, A. N. (1983). [Isolation of a specific inhibitor of serine proteinases of microorganisms from bean seeds]. *Biochemistry*, 48(10), 1680–1686.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 66.047

MATHEMATICAL INTERPRETATION OF DYNAMICS OF TEMPERATURE CHANGE DURING DRYING OF HOT MONODISPERSE LAYER OF ORGANIC RAW MATERIALS

Iryna O. Huzova, Volodymyr M. Atamanyuk

Lviv Polytechnic National University, Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine

Received 10 October 2020; accepted 15 December 2020; available online 9 January 2021

Abstract

This work is devoted to the study of the heat exchange process of drying and its mathematical interpretation, which is important both from the point of view of the theory of drying and its practical implementation. In this work, the drying process of hot candied fruit in a monodisperse layer was investigated. A technique for studying the filtration drying of a thermal agent through a hot monodisperse layer of rectangular particles was developed. The results of the dependence of the change in the temperature of the thermal agent over time and along the height of the candied fruit layer were obtained. The mechanism of heat and mass transfer in a hot monodisperse layer of rectangular particles was substantiated. It is proved that when drying in a stationary layer, there is simultaneously a dry layer of material with the temperature of a thermal agent, which accumulates thermal energy and a wet layer of material with a lower temperature value. The solution of the mathematical problem of temperature distribution along the height of a monodisperse layer is given. This allows you to: determine the temperature of thermal agent by height and time. There is an established mathematical model of the heat transfer process during drying based on the above solution. The basis of this solution: a heat source is evenly distributed in the material layer. The mathematical description of the temperature field in the layer is in dimensionless criteria and is an exponential dependence. The experimental results and calculation results are shown in the graphs. The calculation model is adequate, the error between the experimental and theoretical data does not exceed 7 %. The adequacy of the model is established for small values of dimensionless heights. Good agreement between the calculated and experimental results allows us to determine the temperature distribution along the height of the monodispersed layer, using various ratios. This is important for predicting the drying process and for calculating new energy-saving drying technologies.

Keywords: drying; mathematical model of heat transfer; thermal energy; monodisperse layer.

МАТЕМАТИЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ДИНАМІКИ ЗМІНИ ТЕМПЕРАТУР ПІД ЧАС СУШІННЯ ГАРЯЧОГО МОНОДИСПЕРСНОГО ШАРУ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Ірина О. Гузьова, Володимир М. Атаманюк

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
Анотація

Дана робота присвячена дослідженню теплообмінного процесу під час сушіння та його математичному опису, що є важливим завданням як теорії сушіння, так і його практичної реалізації. Досліджується процес сушіння гарячих цукатів у монодисперсному шарі. Наведено методику дослідження сушіння шляхом профільовування теплового агенту крізь гарячий монодисперсний шар частинок прямокутної форми. Отримані залежності зміни температури теплового агенту в часі за висотою шару цукатів. Обґрунтовано механізм процесу тепломасообміну в гарячому монодисперсному шарі частинок з формою прямокутного паралелепіпеду. Доведено, що під час сушіння в стаціонарному шарі одночасно існує сухий шар матеріалу з температурою теплового агенту, який акумулює теплову енергію і вологий шар матеріалу з нижчою температурою. Наведено розв'язок математичної задачі розподілу температур за висотою монодисперсного шару, яке дозволяє визначити температуру теплоносія за висотою та у часі. На основі наведеного розв'язку створена математична модель теплообмінного процесу під час сушіння за умови рівномірного розподілу теплоти в шарі матеріалу. Математичний опис температурного поля у шарі представлений в безрозмірній формі експоненційної залежності. Графічно співставленні експериментальні результати та результати розрахунків безрозмірної температури за висотою шару. Результати узагальнення вказують на адекватність розрахункової моделі, чия похибка відносно експериментальних даних не перевищує 7 %. Адекватність запропонованої моделі встановлена для малих значень безрозмірних висот. Збіжність розрахункових і експериментальних результатів дозволяє визначити розподіл температур за висотою гарячого монодисперсного шару прямокутних паралелепіпедів, що є важливим для прогнозування перебігу процесу сушіння в процесі розроблення нових енергоощадних технологій сушіння.

Ключові слова: сушіння; математична модель теплообміну; теплова енергія; монодисперсний шар.

*Corresponding author:

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082030

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ВО ВРЕМЯ СУШКИ ГОРЯЧЕГО МОНОДИСПЕРСНОГО СЛОЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ирина А. Гузёва, Владимир М. Атаманюк

Национальный университет «Львівська політехніка», ул. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина

Аннотация

Данная работа посвящена исследованию теплообменного процесса сушки и его математической интерпретации, что важно как с точки зрения теории сушки, так и её практической реализации. Исследован процесс сушки горячих цукатов в монодисперсном слое. Разработана методика фильтрационной сушки теплового агента через горячий монодисперсный слой частиц с формой прямоугольного параллелепипеда. Получены результаты зависимости изменения температуры теплового агента от времени и по высоте слоя цукатов. Обоснован механизм тепломассопереноса в горячем монодисперсном слое частиц прямоугольной формы. Доказано, что при сушке в стационарном слое одновременно существует сухой слой материала с температурой теплового агента, который аккумулирует тепловую энергию и влажный слой материала с меньшим значением температуры. Дано решение математической задачи распределения температуры по высоте монодисперсного слоя. Это позволяет определять температуру термического агента по высоте и времени. На основе вышеуказанного решения создана математическая модель процесса теплопередачи при сушке, где источник тепла равномерно распределен в слое материала. Математическое описание температурного поля в слое представлено экспоненциальной зависимостью в безразмерных критериях. Графически сопоставлены результаты экспериментов и расчетов. Расчетная модель адекватна, ее погрешность относительно экспериментальных данных не превышает 7 %. Адекватность модели установлена для малых значений безразмерных высот. Хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными результатами позволяет определить распределение температуры по высоте монодисперсного слоя, что важно для прогнозирования процесса сушки и для расчета новых энергосберегающих технологий сушки.

Ключевые слова: сушка; математическая модель теплообмена; тепловая энергия; монодисперсных слой.

Вступ

Розроблення математичних моделей в науковій літературі широко представлене на прикладах процесів сорбції, десорбції [1] та енерготехнологічних процесів [2–3]. Дослідження теплообмінного процесу під час сушіння та його математичний опис є важливим завданням як теорії сушіння, так і його практичної реалізації. У статті розглядається метод фільтраційного сушіння монодисперсного шару рослинної сировини. Такий метод полягає у профільтруванні теплового агента у напрямку «дисперсний шар – перфорована перегородка». Фільтраційним методом можна сушити широкий діапазон полідисперсних матеріалів як неорганічного, так і органічного походження. Під час сушіння тепло, яке вносить в шар тепловий агент, йде на нагрівання вологих частинок і на випаровування вологи.

Проте є ряд матеріалів, які поступають на сушіння з температурою, приблизно рівною температурі теплового агента. Такі матеріали вносять в сушарку додаткову кількість теплової енергії, і тепло теплового агента при цьому майже повністю витрачається на випаровування вологи. Це є позитивним моментом з точки зору економії енергії та зменшення часу сушіння.

Так, наприклад, гарячими на сушіння потрапляють цукати після процесу насичення

[4]. Цукати, які надходять на сушіння, являють собою гарячий монодисперсний шар частинок прямокутної форми. Сушіння цукатів, як і більшості органічної сировини, відбувається в другому періоді [4–8]. Точне розв'язання задачі теплообміну під час фільтрування теплового агента крізь гарячий монодисперсний шар частинок прямокутної форми, який сушиться в другому періоді, є надзвичайно складною задачею. Тому теоретичні та експериментальні дослідження процесів теплообміну в вказаній системі під час другого періоду фільтраційного сушіння та їх математична інтерпретація є актуальною задачею.

У науковій літературі розроблені математичні моделі, які дозволяють врахувати вплив параметрів теплового агента [9–12], вплив природи речовин [13–14], їх форми та дисперсного складу [15–16] на теплообмінний процес під час сушіння. Так, наприклад, запропоновані та перевірені на адекватність математичні моделі, які дозволяють враховувати вплив параметрів теплового агента на процес фільтраційного сушіння бавовни [17], шпону [18], зерна [19; 20], подрібнених стебел соняшника [21], дрібнодисперсної фракції кам'яного вугілля, піску, торфу, суперфосфату, поліакриламиду [22]. Усі перелічені матеріали є полідисперсними, з частинками сферичної

форми, які надходять на сушіння з температурою навколишнього середовища.

Саме тому метою даної публікації є розроблення математичної моделі теплообмінного процесу в гарячому монодисперсному шарі частинок з формою прямокутного паралелепіпеда під час другого періоду фільтраційного сушіння.

Експериментальна частина

Об'єктом дослідження є плоди гарбуза, очищені від шкірки та насіння та сформовані у вигляді частинок у формі прямокутного паралелепіпеда розміром 20x10x10 мм. Для насичення плодів сахарозою використовувався цукровий сироп 70 % (мас.) із температурою 80 °C.

Виготовлення цукатів здійснювали за наступною методикою: сформовані частинки бланшували (обробка гострою парою) 10 хвилин, витримували в цукровому сиропі (за умови перемішування) 3 години. Відношення маси гарбуза до маси сиропу становила 1 : 5.

Після 3-х годин витримки сироп зливали, і готові цукати з температурою 80 °C направляли на сушіння [1]. Тепловим агентом було повітря з температурою 100 °C. Процес сушіння цукатів здійснювали фільтраційним методом у контейнері, схема якого зображена на рис. 1. Особливістю такого сушіння є те, що сировина подається на сушіння з температурою 80 °C, тобто вносить у контейнер для сушіння додаткову кількість теплової енергії.

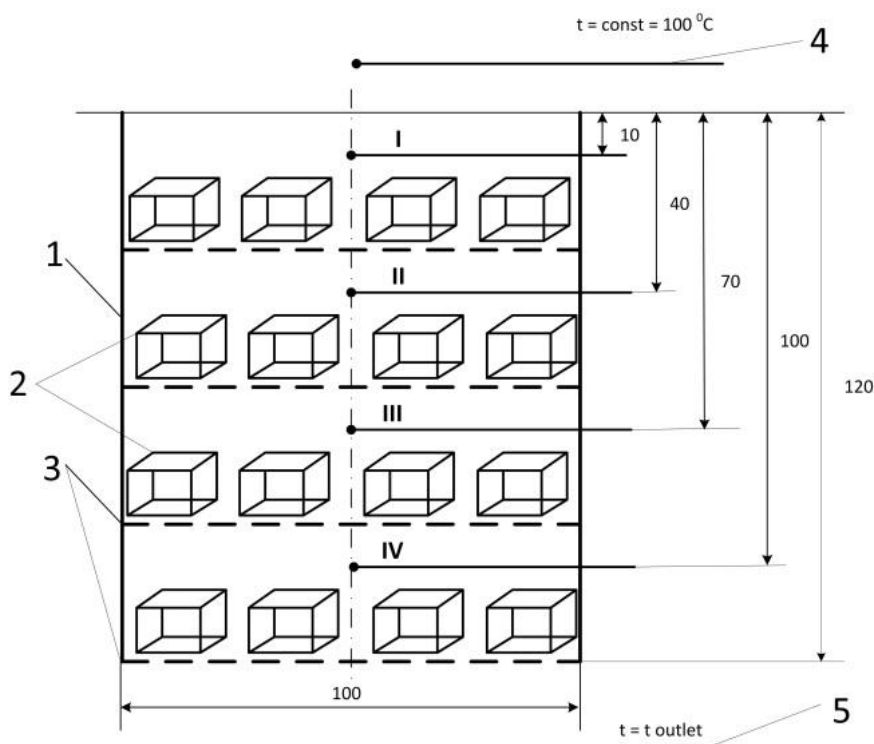


Fig. 1 Scheme of a container for filtration drying of candied fruits:

1 – body, 2 – candied fruits layers, 3 – grates, 4 – thermocouple at the container inlet, 5 – thermocouple at the container outlet; I – thermocouple above first layer of candied fruits, II – thermocouple above second layer of candied fruits, III – thermocouple above third layer of candied fruits, IV – thermocouple above fourth layer of candied fruits.

Рис. 1. Схема контейнера для фільтраційного сушіння цукатів

1 – корпус, 2 – шари цукатів, 3 – решітки, 4 – термопара на вході в контейнер, 5 – термопара на виході з контейнера; I – термопара над першим шаром цукатів, II – термопара над другим шаром цукатів, III – термопара над третім шаром цукатів, IV – термопара над четвертим шаром цукатів.

Корпус контейнера 1 (рис. 1) діаметром 0.1 м складається з чотирьох частин, які мають решітки 3. Стінки контейнера та решітки виготовлені зі фторопласту з метою виключення кондуктивного нагрівання цукатів під час сушіння та збереження смакових якостей та поживної цінності готової

продукції. На вході та на виході з контейнера 1 під'єднані термопари 4 та 5 відповідно. Також до кожної з чотирьох частин контейнера 1 під'єднані термопари I – IV.

Підготовку до експерименту проводили наступним чином: на кожну з чотирьох решіток 3 цукати розкладали по 16 штук

рівномірно в один шар. Такий метод розміщення цукатів сприяє рівномірному розподіленню теплового агента та мінімізує гідрравлічний опір шару. На кожний шар встановлювали термопари, котрі були розміщені від верхнього краю контейнера наступним чином: термopapa I – 10 мм, термopapa II – 40 мм, термopapa III – 70 мм, термopapa IV – 100 мм (рис. 1). Термopapa 4 на вході до контейнера фіксувала сталу температуру теплового агента. Термopapa 5 внизу контейнера фіксувала температуру теплового агента на виході з контейнера.

Температури по всій висоті шару, а також на вході та на виході фіксували восьмиканальним термоелектричним перетворювачем ПТ-108, який виводить виміряні значення на персональний комп'ютер через 1.8 с. Зміну ваги контейнера з цукатами під час фільтраційного сушіння фіксували за допомогою електронних вагів AXIS-3000 з точністю до 0.01 г.

Результати та їх обговорення

Залежності зміни температури теплового агента в часі за різної висоти шару цукатів наведені на рис. 2.

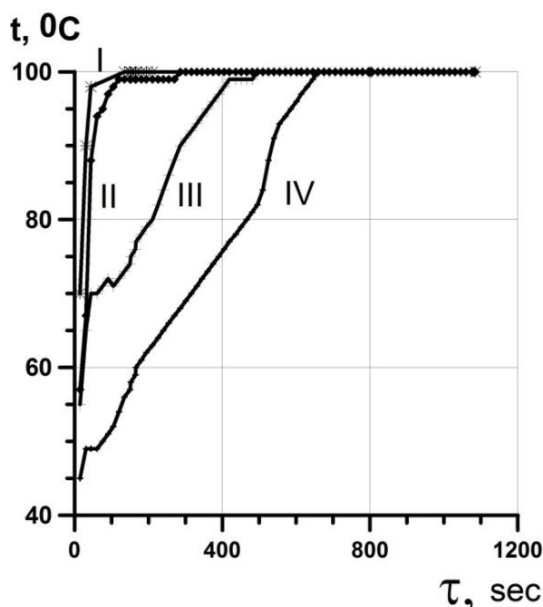


Fig. 2. Temperature dependence of the heat agent during filtration drying on time along different heights of the candied fruits layer: I – 10 mm, II – 40 mm, III – 70 mm, IV – 100 mm.

Рис. 2. Зміна температури теплового агента в часі по висоті шару цукатів з гарбуза.
I – 10 мм, II – 40 мм, III – 70 мм, IV – 100 мм.

Розглянемо верхній шар (рис. 2, крива I). У початковий момент часу (15 с) тепловий агент, профільтровуючись крізь шар сировини, повністю насичується вологою. Відповідно

зростають його відносна вологість і вологовміст, а температура падає до температури «мокрого» термометру (70 °C). Тобто відбувається повне насичення теплового агента вологою.

Далі верхній шар контактує зі свіжим тепловим агентом, який буде насичуватися частково, тобто його відносна вологість буде зростати до значень, менших за 100%. Температура теплового агента при цьому буде зменшуватися до значень, більших за температуру «мокрого» термометра. Як видно з рис. 2 (криві I), через 30 с температура теплового агента в верхньому шарі становитиме 90 °C, через 45 с – 98 °C. Через 120 с температура в шарі становить 100 °C, тобто дорівнює температурі теплового агента на вході. Отже, протягом подальшого сушіння цей шар участі в тепломасообміні не приймає. Другий шар (рис. 2, крива II) у цей момент часу починає висихати за умови повного насичення. Через 270 с другий шар припиняє участь у тепломасообміні. Аналогічно відбувається сушіння і в нижніх шарах (рис. 2, криві III – IV). Припиняє участь в тепломасообміні третій шар – через 490 с, четвертий шар – через 760 с.

Розглянемо механізм запропонованого методу сушіння, при якому в контейнер потрапляє додаткова кількість теплової енергії, яка міститься у монодисперсному шарі температурою 80 °C.

Внаслідок перепаду тисків волога із цукатів випаровуватиметься і відводиться тепловим агентом. Під час цього відбуватиметься складний тепломасообмінний процес. Внаслідок випаровування вологи частинки будуть охолоджуватися і одночасно догріватися тепловим агентом. Тобто температура першого шару в напрямку руху теплового агента підтримуватиметься постійною і становитиме 100 °C.

У подальшому тепло- і масообмін відбуватиметься лише за рахунок охолодження вологих частинок нижніх шарів. Внаслідок охолодження теплового агента та насичення його парами вологи інтенсивність випаровування поступово зменшується в напрямку руху теплового агента до повного його насичення вологою, а зона масообміну буде розширюватись. Після повного насичення теплового агента вологою, яке відповідатиме його температурі на певній висоті z' , він, фільтруючись крізь гарячий вологий шар внаслідок теплообміну,

нагріватиметься і відповідно донасичуватиметься парами води. На виході із шару вологовміст теплового агента визначатиметься його температурою.

З плином часу зона масообміну буде переміщатися в напрямку руху теплового агента до нижнього шару. Одночасно у верхніх шарах, які першими контактують із тепловим агентом, формується температурний фронт частинок, нагрітих до 100 °С, і цей фронт також буде розширяться в напрямку руху теплового агента. Внаслідок такого процесу в загальному

шарі цукатів одночасно існуватимуть сухий шар матеріалу з температурою 100 °С, який акумулюватиме теплову енергію, і вологий шар матеріалу з температурою, нижчою за 100 °С.

Схема описаного механізму процесу тепломасообміну в монодисперсному шарі частинок з формою прямокутного паралелепіпеда зображена на рис. 3. На рис. 3. зображений стаціонарний шар з чотирьох частин, що відповідає умовам проведення експерименту в контейнері 1 (рис. 1).

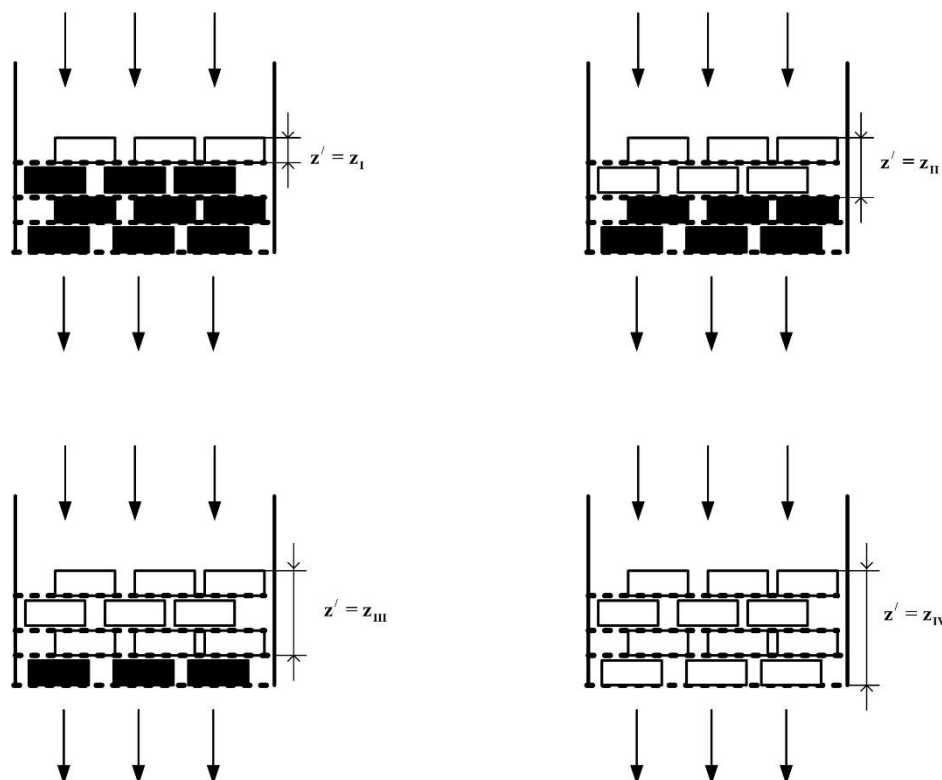


Fig. 3. The mechanism of the process of heat and mass transfer in a monodisperse layer of rectangular particles. z' – varying height, m; z_I – «short-length» layer height (0.03 m); z_{II} , z_{III} , z_{IV} – two, three, four «short-length» layer heights, m.

Рис. 3. Механізм процесу тепломасообміну в монодисперсному шарі частинок у формі прямокутного паралелепіпеда. z' – біжуча висота, м; z_I – висота «короткого» шару (0.03 м); z_{II} , z_{III} , z_{IV} – дві, три, чотири висоти короткого шару відповідно, м.

Шар невеликої висоти або «короткий» шар представляє ту зону, яка першою контактує з тепловим агентом [23]. Коли такий шар досягає рівноважної вологості, починають сушитися нижні шари.

Отже, з результатів експериментальних досліджень бачимо, що зона масообміну переміщується в напрямку руху теплового агента. Через певні проміжки часу з'являється шар матеріалу, який не приймає участі в тепломасообмінному процесі і зберігає в собі теплову енергію (рис. 3.).

Представимо розв'язання математичної задачі розподілу температур за висотою

монодисперсного шару, яке дозволяє визначити температуру теплоносія на висоті Z в момент часу τ' . Монодисперсний шар являє собою частинки цукатів з формою прямокутного паралелепіпеда. Поверхню частинок вважаємо симетричною пластиною.

Процес сушіння цукатів з гарбуза відбувається у другому періоді. У другому періоді сушіння монодисперсного шару поверхня часток вільна від вологи. Через шар профільтровується тепловий агент із об'ємною витратою V й початковою температурою t_n . Балансове рівняння для

одиниці висоти шару виглядає наступним чином:

$$V \cdot \rho \cdot c \cdot \frac{\partial t}{\partial z} = -\lambda_s \cdot S \cdot 1 \cdot \frac{\varepsilon_s}{8 \cdot \delta^3} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=\delta} \cdot 24 \cdot \delta^2, \quad (1)$$

де $S \cdot 1 \cdot \varepsilon_s / (8 \cdot \delta^3)$ – кількість часток у шарі висотою 1 м,

S – загальна поверхня всіх частинок в шарі, м².

У рівнянні (1) позначимо температуру теплового агента через t , а температуру частки – T (°C).

Представимо рівняння (1) у безрозмірних координатах:

$$\frac{\partial t}{\partial \omega} = -3 \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} \quad (2)$$

в якому

$$\omega = \frac{a \cdot \xi \cdot \varepsilon_s \cdot z}{\nu \cdot \delta^2} - \text{безрозмірна висота шару}$$

$$\varphi = \frac{x}{\delta} - \text{безрозмірний радіус,}$$

де $a = \frac{\lambda_s}{\rho_s \cdot c_s}$ – коефіцієнт температуро-провідності, м²/с;

$$\xi = \frac{\rho_s \cdot c_s}{\rho \cdot c} - \text{відношення об'ємної теплоти}$$

монодисперсного матеріалу й теплового агента;

λ_s – коефіцієнт теплопровідності цукатів,

$$\frac{Вт}{м \cdot K};$$

ρ – густина повітря, кг/м³;

c – теплоємність повітря, Дж/кг · K;

c_s – теплоємність цукатів, Дж/кг · K;

ε_s – питомий об'єм часток цукатів у шарі,

$$м^3 / м_{шару}^3;$$

z – висота шару цукатів, м;

δ – еквівалентний радіус (половина товщини частинки паралелепіпеда), м;

$8 \cdot \delta^3$ – еквівалентний об'єм паралелепіпеда, м³

$24 \cdot \delta^2$ – еквівалентна площа поверхні паралелепіпеда, м²

x – біжучий еквівалентний радіус частинки, м;

ν – дійсна швидкість теплового агента, м/с.

У цьому випадку задача теплообміну формулюється у вигляді диференціального рівняння теплопровідності для симетричної пластини із граничними умовами:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right), \quad (3)$$

$$T_{(x, \tau=0)} = T_0; \quad t_{(z=0, \tau)} = t_n, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = 0, \quad (5)$$

$$-\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{x=\delta} = \alpha \cdot \left[t_{(\tau', z)} - T_{(\delta, \tau)} \right] \quad (6)$$

τ' – відлік часу від приходу теплового агента в пункт z буде визначатися з рівняння (7):

$$\tau' = \tau - \frac{z}{\nu} \quad (7)$$

Очевидно, що $d\tau' = d\tau$.

Доповнення системи (3–6) рівнянням (2) повністю описує теплообмін у монодисперсному шарі часток у формі прямокутного паралелепіпеда, а її розв'язок $t = f(\tau', z)$ дозволяє визначити температуру

теплоносія на висоті z у момент часу τ' .

Крім введених попередньо безрозмірних параметрів ξ , ω та φ , введемо нові

$$Fo = \frac{a \cdot \tau}{\delta^2} - \text{число Фур'є та число Біо} \quad Bi = \frac{\alpha \cdot \delta}{\lambda_s}.$$

Із врахуванням рівнянь (1), (3–6) та введених безрозмірних параметрів отримаємо систему:

$$\left\{ \begin{aligned}
 &\frac{\partial T}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \\
 &T_{(\varphi, Fo=0)} = T_0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0 \\
 &t_{(\omega=0, Fo)} = t_n \\
 &-\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = Bi \left(t_{(\omega, Fo)} - T_{(1, Fo)} \right) \\
 &\frac{\partial t}{\partial \omega} + 3 \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = 0
 \end{aligned} \right. \quad (8)$$

Розв'язання системи (8) проводиться операційним методом в залежності від умов перебігу процесу та властивостей сировини, що сушиться.

Розглянемо шар цукатів, що надійшов на сушіння, як окремо сухі цукати та волога в них. Тоді кількість теплової енергії сухих цукатів з температурою 80 °C буде величиною сталою протягом усього процесу.

Виходячи з описаного механізму сушіння рослинної сировини, можна вважати, що в шарі матеріалу рівномірно розподіляється джерело теплоти з постійною потужністю q [Вт/м³] (гарячий шар сухої рослинної сировини). Температурне поле при цьому описується рівнянням:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial (z')^2} + \frac{q}{c \cdot \rho} \quad (9)$$

Початкові й граничні умови при цьому мають вигляд:

якщо $\tau = 0$, то $t = T$ та $-z \leq z' \leq +z$

якщо $-\lambda \frac{\partial t}{\partial z'} = \alpha (t - t_{m.m.})$, то $z' = +z$

$$\frac{\partial t}{\partial z'} = 0 \quad \text{при } z' = 0.$$

Для розв'язання такої задачі перетворимо рівняння (9) методом введення значення надлишкової температури: $\vartheta = t - t_{m.m.}$, яка являє собою різницю температури теплового агента й температури «мокрого» термометра. Надлишкова температура в процесі сушіння буде зростати від температури мокрого термометра до своєї початкової температури. Стаціонарний розподіл температур визначається за рівнянням:

$$t = t_{m.m.} + \frac{q \cdot z^2}{2\lambda} \cdot \left(1 + \frac{2}{Bi} - \omega^2 \right) \quad (10)$$

Безрозмірні висоти шару ω у випадку проведеного експерименту в контейнері 1, схема якого зображена на рис. 1, розраховуються наступним чином:

$$\omega_I = \frac{z_I}{z}; \quad \omega_{II} = \frac{z_{II}}{z}; \quad \omega_{III} = \frac{z_{III}}{z}; \quad \omega_{IV} = \frac{z_{IV}}{z},$$

або в загальному випадку $\omega = \frac{z'}{z}$.

Стаціонарне поле відповідає диференціальному рівнянню й граничним умовам. Беручи до уваги рівняння (10) і значення надлишкової температури, маємо:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial (z')^2}, \quad (11)$$

$$-\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial z'} = \alpha \vartheta \quad \text{при } z' = z,$$

$$\vartheta = \frac{q \cdot z^2}{2\lambda} \cdot \left(1 + \frac{2}{Bi} - \omega^2 \right) \quad \text{при } \tau = 0,$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z'} = 0 \quad \text{при } \tau \geq 0$$

Отримане рівняння (11) з граничними умовами розв'яжемо методом розділення змінних і одержимо загальне розрахункове рівняння для безрозмірної надлишкової температури:

$$\theta = \frac{\vartheta}{q \cdot z^2 / (2\lambda)} = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \cdot \cos(n_i \cdot \omega) \cdot e^{-n_i^2 \cdot Fo} \quad (12)$$

Виходячи з рівняння (12) та результатів експериментів, наведених на рис. 2, безрозмірна температура для верхніх шарів

розраховуватиметься згідно із залежністю (13), а для нижніх шарів, згідно із залежністю (14):

$$\theta_{I-II} = \frac{t - t_{m.m.}}{T - t_{m.m.}} \quad (13)$$

$$\theta_{III-IV} = \frac{t - t_{m.m.}}{T - t_{m.m.}} - \frac{t - t_{m.m.}}{q \cdot z^2 / (2\lambda)} \quad (14)$$

Для математичного опису температурного поля у монодисперсному шарі скористаємось методом, який називається методом перетворення зображень процесів. В основі цього методу лежить математичний опис шару невеликої висоти експоненціальною залежністю.

У рівнянні (12) коефіцієнт C_i і власні числа n_i визначаються із трансцендентного рівняння [24]:

$$C_i = \frac{\int_0^1 (1 + 2/Bi - \omega^2) \cdot \cos(n_i \cdot \omega) dz'}{\int_0^1 \cos(n_i \cdot \omega) dz'}$$

Корені трансцендентного рівняння мають нескінчену множину чисел n_i . Такі числа залежать від порядкового номера i та числа Bi . За умов $Bi \rightarrow \infty$

$$n_1 = \pi/2; n_2 = 3 \cdot \pi/2; n_3 = 5 \cdot \pi/2; \dots; n_i = (2i-1) \cdot \pi/2;$$

за умов $Bi \rightarrow 0$

$$n_1 = 0; n_2 = \pi; n_3 = 2 \cdot \pi; \dots; n_i = (i-1) \cdot \pi;$$

$$i = 1, 2, 3, \dots$$

У випадку проведеного експерименту

$$Bi = \frac{\alpha \cdot \delta}{\lambda_s} = 0.37.$$

За таких невеликих значень Bi ряд з достатньою точністю може бути замінений першим його членом [24].

У нашому випадку $\omega \leq 1$, тоді температурне поле є експоненціальною функцією часу [25].

Вибираємо ω_I для функції $\theta_I(Fo)$ найменшим, щоб функцію можна було представити експоненціальною залежністю, як для «короткого» шару.

Також експоненціальною залежністю «короткого» шару, згідно з експериментальними даними (рис. 2), узагальнюється ω_{II} , отже:

$$\theta_{I-II}(Fo) = 1 - e^{-Fo} \quad (15)$$

Тобто рівнянням (15) описуються шари ω_I і ω_{II}

Перехід до другої довжини здійснюється відповідно до теорем перетворення [25]. Наприклад, при подвоєнні довжини ω_{II} експоненціальна залежність матиме вигляд:

$$\theta_{III-IV}(Fo) = (1 - e^{-Fo}) \cdot (1 + Fo) \quad (16)$$

Згідно з експериментальними даними (рис. 2), рівняння (16) описуює шари ω_{III} і ω_{IV}

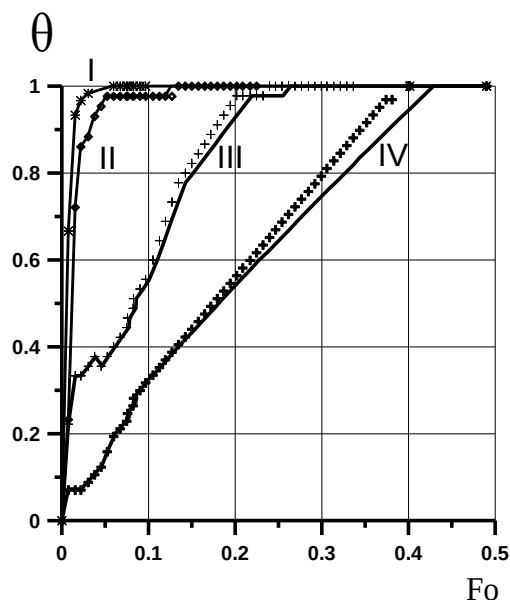


Fig. 4. Comparison of experimental data and data calculated by Eq. (1) (curves I - II) and Eq. (2) (curves III - IV).

Рис. 4. Зіставлення експериментальних даних і даних, розрахованих за формулою 1 (криві I - II) та за формулою 2 (криві III - IV).

На рис. 4 наведені результати розрахунків безрозмірної температури за висотою шару. Точками показані експериментальні дані. Для верхніх шарів безрозмірна температура розрахована за рівнянням (13), а для нижніх шарів – за рівнянням (14). Кривими I і II показані результати, розраховані згідно з рівнянням (15), а кривими III і IV – згідно з рівнянням (16). Рис. 4 вказує на адекватність розрахункової моделі, похибка між експериментальними й теоретичними даними не перевищує 7 %. Адекватність запропонованої моделі встановлена для $\omega \leq 1$.

Збіжність розрахункових і експериментальних результатів дозволяє визначити розподіл температур за висотою монодисперсного шару, скориставшись різними співвідношеннями ω .

Висновки

З метою розроблення математичної моделі фільтраційного сушіння гарячого шару цукатів проведені експериментальні

дослідження змін температури теплового агента в монодисперсному шарі. Обґрунтовано механізм фільтраційного сушіння цукатів як матеріалу, що поступає на сушіння з температурою, приблизно рівною температурі теплового агента та вносить в сушарку додаткову кількість теплової енергії.

Отримані результати досліджень та обґрунтований механізм сушіння дозволяють розробити та перевірити на адекватність математичну модель теплообмінного процесу в гарячому монодисперсному шарі частинок у формі прямокутного паралелепіпеда під час другого періоду фільтраційного сушіння. Розрахункова модель перевірена на адекватність, похибка між експериментальними й теоретичними даними не перевищує 7 %. Розроблена математична модель дозволяє з достатньою точністю прогнозувати перебіг фільтраційного сушіння матеріалу, що поступає на сушіння з температурою, приблизно рівною температурі теплового агента та вносить у сушарку додаткову кількість теплової енергії. Під час такого перебігу процесу теплота теплового агента майже повністю витрачається на випаровування води, що є позитивним фактором з точки зору економії енергії та зменшення часу сушіння.

Bibliography

- [1] Modelling with simultaneous phase transfer chemisorption of hydrogen sulfide and carbon dioxide in the chemisorption apparatus. / Kaldybaeva, B. M., Khusanov, A. E., Dmitriev, E. A. [et al.] // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences. – 2016. – № 6(420) – P. 178–184.
- [2] Snezhkin, Y.F. Use of Combined Cogeneration–Thermal Pumping Plants for Municipal Heat Power Engineering and Heat Technologies / Y.F. Snezhkin, B.D. Bileka // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2020 – №93 – P. 376–383.
- [3] Resource and energy saving neural network-based control approach for continuous carbon steel pickling process / Bezsonov, O., Ilyunin, O., Kaldybaeva, B. [et al.] // Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – 2019 – №7(2) – P. 275–292.
- [4] Дослідження змін температурних режимів процесу сушіння у виробництві цукатів з гарбуза / І.О. Гузьова, В.М. Атаманюк, Б.М. Микичак [та ін.] // Наукові праці ОНАХТ. – 2015. – № 47(2). – С.46 – 51.
- [5] Determination of drying kinetics and isotherms of orange bagasse / Leila Denise Fiorentin, Bruna Tozetto Menon, João Adriano Alves [et al.] // Acta Scientiarum: Technology. – 2010. – № 32(2). – С.147 – 152.
- [6] Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja / Leila D. Fiorentin, Bruna T. Menon, Sueli T. D. de Barros [et al.] // Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental - Agriambi. – 2010. – № 14(6). – P.653-659.
- [7] Kinetic features of vibrating and filtration dewatering of fresh-peeled pumpkin seeds / 7. Tsurkan, O., Gerasimov, O., Polyevoda, Y. [et al.] // INMATEH – Agricultural Engineering. – 2017. – № 52(2). P.69 – 76
- [8] Determination of the kinetics of the process of pumpkin seeds vibrational convective drying / Kaletnik, G., Tsurkan, O., Rimar, T. [et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2020. – № 8. – P. 50–57.
- [9] Никитенко Н.И. Математическая модель и метод расчета динамики непрерывной сушки / Н.И. Никитенко, Ю.Ф. Снежкин, Н.Н. Сорокова // Наукові праці ОНАХТ. – 2011. № 39(2) – С. 10-16.
- [10] Никитенко Н.И. Математическое моделирование динамики обезвоживания в конвективных сушильных установках непрерывного действия. / Н.И. Никитенко, Ю.Ф. Снежкин, Н.Н. Сорокова // Наукові праці ОНАХТ. – 2013. – №43(1) – С. 26-32.
- [11] Нікітенко М.І. Математичне моделювання динаміки зневоднення в конвективних сушильних установках безперервної дії. / М.І. Нікітенко, Ю.Ф. Снежкін, Н.М. Сорокова // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2013. – №761. – С. 265-269.
- [12] Korinchuk, D.N. Simulation of the High-Temperature Drying of a Composite Mixture in an Air Drier for Production of a Biocombustible / D.N. Korinchuk, Y.F. Snezhkin // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2018 – №91 – P.1155–1164.
- [13] Sorokovaya N.N. Mathematical Simulation and Optimization of the Continuous Drying of Thermolabile Materials / N.N. Sorokovaya, Y.F. Snezhkin, R.A. Shapar', R.Y. Sorokovoi // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2019 – №92(5) – P. 1180-1190
- [14] Modeling of internal diffusion mass transfer during filtration drying of capillary-porous material. / Gnativ, Z., Ivashchuk, O., Hrynychuk, Y. [et al.] // Mathematical Modeling and Computing. – 2020. – № 7(1) – P. 22–28.
- [15] Nikitenko N.I. Numerical method of the heat and mass transfer in different flows in a channel with penetrable walls / Nikitenko N.I., Snezhkin Yu.F., Sorokovaya N.N. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics – 2006 – №79(3) – P. 512–523.
- [16] Никитенко Н.И. Математическое моделирование динамики тепломассопереноса и фазовых превращений в адсорбере термического трансформатора цилиндрической формы / Н.И. Никитенко, Ю.Ф. Снежкин, Н.Н. Сорокова // Наукові праці ОНАХТ. – 2012. №41(2) – С. 191-197.
- [17] Hydrodynamics of cotton filtration drying. / Atamanyuk, V., Gnativ, Z., Kinzera, D. [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – № 14(3) – P. 426–432.
- [18] Mykychak B. External heat-and-mass transfer during drying of packed birch peeled veneer / B. Mykychak, P. Biley, D. Kindzera // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – №7(2). – P.195-191.
- [19] Matkivska I. Basic regularities of the filtration drying of wheat grain / I. Matkivska, V. Atamanyuk, D. Symak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2014. – № 5(71). P.14 – 18.
- [20] Matkivska I. Kinetics of Diffusion Mass Transfer during Filtration Drying of Grain Materials / I. Matkivska, Y. Gumnytskyi, V. Atamanyuk // Chemistry & Chemical Technology. – 2014 – № 8(3). – P.359 – 363.

- [21] Hosovsky R. Diffusive Mass Transfer during Drying of Grinded Sunflower Stalks / R. Hosovsky, D. Kindzera, V. Atamanyuk // *Chemistry & Chemical Technology* – 2016. – № 10(4). – P. 459 – 463.
- [22] Атаманюк В.М. Гідродинаміка і тепломасообмін під час фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів: Дис...док. техн. наук: 05.17.08. – Л.: НУ «ЛП», 2007. – 320 с.
- [23] Atamanyuk V. Intensification of Drying Process During Activated Carbon Regeneration V. Atamanyuk, I. Huzova, Z. Gnativ // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2018. – 12(2). – P. 263 – 271.
- [24] Атаманюк В.М. Математична модель процесу теплообміну під час другого періоду фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів / В.М. Атаманюк, Я.М. Гумницький // *Східно-Європейський журнал передових технологій* – 2009. – 1/4(37). – P. 20–24.
- [25] Huzova I. Investigation of the energy-saving method during candied fruits filtration drying / I. Huzova, // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* – 2020 – №64(4), – P. 555–561
- [26] pumpkin seeds. *INMATEH – Agricultural Engineering*, 52(2), 69 – 76.
http://www.inmateh.eu/index_rom_Page2808.htm
- [8] Kaletnik, G., Tsurkan, O., Rimar, T., Stanislavchuk, O. (2020). Determination of the kinetics of the process of pumpkin seeds vibrational convective drying, 8, 50–57. <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2020.195203>
- [9] Nikitenko, N.I., Snezhkin, Ju.F., Sorokovaja, N.N. (2011). [Matematicheskaja model' i metod rascheta dinamiki nepreryvnoj sushki]. *Naukovi praci, ONAHT*, 47(2), 46–51. (in Russian)
- [10] Nikitenko, N.I., Snezhkin, Ju.F., Sorokovaja, N.N. (2013). [Matematicheskoe modelirovanie dinamiki obezvozhivaniya v konvektivnyh sushil'nyh ustanovkah nepreryvnogo dejstvija]. *Naukovi praci, ONAHT*, 43(1), 26 – 32. (in Russian)
- [11] Nikitenko, N.I., Snezhkin, Ju.F., Sorokova, N.M. (2013). [Matematychni modeljuvannja dynamiky znevodnennja v konvektivnyh sushil'nyh ustanovkah bezperernoi' dii]. *Visnyk nacional'nogo universytetu «L'vivs'ka politehshka»*, 761, 265–269. (in Ukrainian)
- [12] Korinchuk, D.N., Snezhkin, Y.F. (2018). Simulation of the High-Temperature Drying of a Composite Mixture in an Air Drier for Production of a Biocombustible. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 91, 1155–1164.
<https://doi.org/10.1007/s10891-018-1844-6>
- [13] Sorokovaya, N.N., Snezhkin, Y.F., Shapar', R.A., Sorokovoi, R.Y. (2019). Mathematical Simulation and Optimization of the Continuous Drying of Thermolabile Materials. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 92(5), 1180–1190
<https://doi.org/10.1007/s10891-019-02032-3>
- [14] Gnativ, Z.Y., Ivashchuk, O.S., Hrynychuk, Y.M., Reutskyi, V.V., Koval, I.Z., Vashkurak, Y.Z. (2020). Modeling of internal diffusion mass transfer during filtration drying of capillary-porous material. *Mathematical Modeling and Computing*, 7(1), 22–28
<https://doi.org/10.23939/mmc2020.01.022>
- [15] Nikitenko, N.I., Snezhkin, Yu.F., Sorokovaya, N.N. (2006). Numerical method of the heat and mass transfer in different flows in a channel with penetrable walls. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 79(3), 512–523.
<https://doi.org/10.1007/s10891-006-0129-7>
- [16] Nikitenko, N.I., Snezhkin, Ju.F., Sorokovaja, N.N. (2012). [Matematicheskoe modelirovanie dinamiki teplomassoperenosa i fazovyh prevrashhenij v adsorbere termicheskogo transformatora cilindricheskoj formy]. *Naukovi praci, ONAHT*, 41(2), 191 – 197. (in Russian)
- [17] Atamanyuk, V., Gnativ, Z., Kinzera, D., Janabayev, D., Khusanov, A., Kaldybaeva, B. (2020). *Hydrodynamics of cotton filtration drying*, 14(3), 426–432.
<https://doi.org/10.23939/chcht14.03.426>
- [18] Mykychak, B., Biley, P., Kindzera, D. (2013). External heat-and-mass transfer during drying of packed birch peeled veneer. *Chemistry and Chemical Technology*, 7(2), 191–195.
<https://doi.org/10.23939/chcht07.02.191>
- [19] Matkivska, I., Atamanyuk, V., Symak, D. (2014). Basic regularities of the filtration drying of wheat grain. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(71), 14 – 18. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.27975>
- [20] Matkivska, I., Gumnytskyi, Y., Atamanyuk V. (2014). Kinetics of Diffusion Mass Transfer during Filtration

References

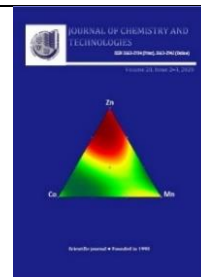
- Drying of Grain Materials. *Chemistry & Chemical Technology*, 8(3), pp. 359 – 363.
<https://doi.org/10.23939/chcht08.03.359>
- [21] Hosovsky, R., Kindzera, D., Atamanyuk, V. (2016). Diffusive Mass Transfer during Drying of Grinded Sunflower Stalks. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(4), 459–463.
<https://doi.org/10.23939/chcht10.04.459>
- [22] Atamanjuk, V. M. (2007). [Gidrodynamika i teplomasoobmin pid chas fil'tracijnogo sushinnja dyspersnyh materialiv] Dys...dok. tehn. Nauk, L.: NU «LP». (in Ukrainian)
- [23] Atamanyuk, V., Huzova, I., Gnativ, Z. (2018). Intensification of Drying Process During Activated Carbon Regeneration. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(2), 263–271.
<https://doi.org/10.23939/chcht12.02.263>
- [24] Atamanjuk, V.M. Gumnyc'kyj, Ja. M. (2009). [Matematychna model' procesu teploobminu pid chas drugogo periodu fil'tracijnogo sushinnja dyspersnyh materialiv]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1/4(37), 20 – 24. (in Ukrainian)
- [25] Huzova, I. (2020). Investigation of the energy-saving method during candied fruits filtration drying. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64(4), 555–561.
<https://doi.org/10.3311/PPch.15107>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 66.06:502/504

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING A MIXED COAGULANT FROM THE MAIN WASTE OF TITANIUM PRODUCTION

Hanna V. Barsukova, Marina Y. Savchenko-Pererva

Sumy National Agrarian University, H. Kondratieva str., 160, Sumy, Ukraine, 40021

Annotation

The study investigated the production of a mixed coagulant as a target product when utilizing ferrous sulfate, which negatively affects the technogenic load of the environment. Iron vitriol, in the form of large-tonnage acid waste of titanium production, is identified with a number of hazardous, producing environmental problems in places where enterprises for its manufacture are located. Due to the fact that in its composition it contains free sulfuric acid, solutions of which through underground waters fall on large areas of land, the structure of the soil changes. Contamination occurs with titanium and chromium ions, which are part of the waste. A common method of artificial clarification and discoloration of water, in which the color of water is increased, is the use of coagulants: aluminum sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, aluminum chloride AlCl_3 , iron (II) sulfate FeSO_4 and iron (III) sulfate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, aluminum chloride pentahydroxide $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, sodium aluminum oxide NaAlO_2 and others, which form poorly soluble metal hydroxides $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ as a result of hydrolysis.

The aim of the work is to develop a technology for the utilization of ferrous sulfate to obtain a mixed coagulant that will reduce the technogenic load.

To achieve this goal, prototypes of a mixed coagulant with a different ratio of substances useful for coagulation ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) have been developed.

Key words: environment; ferrous sulfate; oxidant; alloy; sulfation; mixed coagulant.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗМІШАНОГО КОАГУЛЯНТУ З ОСНОВНОГО ВІДХОДУ ТИТАНОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Ганна В. Барсукова, Марина Ю. Савченко-Перерва

Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кіндратієва, 160, Суми, Сумська обл., 40021, Україна

Анотація

У роботі досліджено отримання змішаного коагулянту як цільового продукту в процесі утилізації залізного купоросу, який негативно впливає на техногенне навантаження навколишнього середовища. Залізний купорос у вигляді багатотоннажних кислотних відходів титанового виробництва відносять до ряду найнебезпечніших факторів, які продукують екологічні проблеми в місцях, де розташовані відповідні підприємства. Внаслідок того, що у своєму складі він містить вільну сульфатну кислоту, розчини якої із підземними водами потрапляють на великі площі суші, змінюючи структуру ґрунтів. Відбувається забруднення іонами Титану і Хрому, які є частиною відходів. Поширеним методом штучного освітлення і знебарвлення вод, у яких кольоровість води підвищена, є використання коагулянтів: алюміній (III) сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, алюміній (III) хлориду AlCl_3 , ферум (II) сульфату FeSO_4 і ферум (III) сульфату $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, алюміній пентагідроксид хлориду $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, натрій алюміній оксиду NaAlO_2 і інших, які утворюють у результаті гідролізу малорозчинні гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Метою роботи є розробка технології утилізації залізного купоросу з отриманням змішаного коагулянту, який знизить техногенне навантаження.

Для реалізації поставленої мети напрацьовано дослідні зразки змішаного коагулянту з різними співвідношеннями корисних для коагуляції речовин ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Ключові слова: довокілья; залізний купорос; окиснювач; плав; сульфатизація; змішаний коагулянт.

*Corresponding author: tel. +380660091070; e-mail: rodik2311@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082031

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННОГО КОАГУЛЯНТА ИЗ ОСНОВНОГО ОТХОДА ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Анна В. Барсукова, Марина Ю. Савченко-Перерва

Сумський національний аграрний університет, ул. Герасима Кондратьєва, 160, Суми, Сумська обл., 40021, Україна

Аннотация

В работе исследовано получение смешанного коагулянта в качестве целевого продукта для утилизации железного купороса, негативно влияющего на техногенную нагрузку окружающей среды. Железный купорос в виде многотоннажных кислотных отходов титанового производства относят к ряду опасных факторов, продуцирующих экологические проблемы в местах расположения соответствующих предприятий. Вследствие того, что в своем составе он содержит свободную серную кислоту, растворы которой вместе с подземными водами попадают на большие площади суши и меняют структуру почв. Происходит загрязнение ионами титана и хрома, которые являются частью отходов. Распространенным методом искусственного осветления и обесцвечивания вод, в которых наблюдается повышенная цветность, является использование коагулянтов: сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$, хлорида алюминия $AlCl_3$, сульфата железа (II) $FeSO_4$ и сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$, алюминий пентагидроксид хлорида $Al_2(OH)_5Cl$, алюмината натрия $NaAlO_2$ и других, образующих в результате гидролиза малорастворимые гидроксиды $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$.

Целью работы является разработка технологии утилизации железного купороса с получением смешанного коагулянта, который будет снижать техногенную нагрузку.

Для реализации поставленной цели наработаны опытные образцы смешанного коагулянта с различным соотношением полезных коагулянтов (Al_2O_3/Fe_2O_3).

Ключевые слова: окружающая среда; железный купорос; окислитель; сплав; сульфатизация; смешанный коагулянт.

Вступ

Одним із багатотоннажних джерел утворення небезпечних відходів як в Сумській області, так і в Україні в цілому є підприємство хімічної промисловості ПАТ «Суміхімпром». Цей завод постійно негативно впливає на навколишнє середовище. При виробництві титан (VI) оксиду формується твердий відхід на основі ферум (II) сульфату, що є проблемою світового масштабу. У результаті тривалої діяльності цехів по виробництву титан (VI) оксиду в відвалі на території ПАТ «Суміхімпром» накопичилося близько 1,5 млн т залізного купоросу. Через відсутність безпечних та здешевлених технологій накопичений залізний купорос не переробляється, а різниця між обсягами накопичення відходів і обсягами їх знешкодження та використання значна. Наразі, накопичення сульфатної кислоти, яка є четвертою частиною залізного купоросу, призводить до руйнівної екологічної кризи, що є актуальною проблемою сьогодення [1–4].

Одним із напрямків покращення екологічного становища є переробка небезпечного відходу залізного купоросу і утворення коагулянту на його основі для очищення стічних вод. Таке технічне рішення дозволить скоротити використання питної води і поліпшити стан навколишнього середовища [5–7].

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Вода, яка є гарним розчинником для багатьох твердих, рідких і газоподібних речовин, являє

собою в природних умовах складну багатокомпонентну систему. Крім того, природна вода в більшості випадків містить органічні речовини – залишки рослинного і тваринного походження, а також живі організми [8; 9].

Практичне використання природних вод вимагає дотримання ретельно розроблених методів очищення від найрізноманітніших домішок. Завдання штучного поліпшення якості природної питної води стає центральною проблемою водопостачання міст і промислових об'єктів [10; 11].

Разом з цим, розвиток промисловості часто спричиняє збільшення забруднень природних вод і, в першу чергу, вод відкритих водойм – річок і озер, ускладнюючи цим задачу водоочищення [12].

Якість води природних джерел часто не задовольняє вимогам, які пред'являють до питної води. Звідси виникає необхідність очищення води від забруднених речовин для її подальшого використання [13; 14].

Основна задача очищення питних природних вод зводиться до видалення суспензій – колоїдних речовин органічного і неорганічного походження [15–17].

У практиці існує два способи такого очищення:

- метод природного освітлення води, заснований на відстоюванні її з послідовним фільтруванням, застосовуваний для очищення мутних і природних вод, у яких кольоровість знижена [8; 18];

- більш поширений метод штучного освітлення і знебарвлення вод, у яких кольоровість підвищена, заснований на застосуванні коагулянтів: алюміній (III) сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, алюміній (III) хлориду AlCl_3 , ферум (II) сульфату FeSO_4 і ферум (III) сульфату $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, алюміній пентагідроксид хлориду $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, натрій алюміній оксиду NaAlO_2 і інших, які утворюють у результаті гідролізу малорозчинні гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Вони є основними діючими речовинами при очищенні води коагулянтами [19; 20]. Застосування коагулянтів дозволяє значно прискорити процес очищення води [21; 22].

Розробка технології одержання і подальше застосування змішаних коагулянтів на основі солей тривалентних Al і Fe є одним з перспективних напрямків для одержання економічно вигідного реагенту в порівнянні з традиційним коагулянтом – алюміній (III) сульфатом [22; 23].

У практиці водопідготовки на даному етапі в основному використовують солі алюмінію і заліза, які можна дослідити на спеціальному устаткуванні [24–26]. Коагулянти як ті, що містять алюміній, як і залізовмісні, мають ряд відомих суттєвих недоліків [16; 27]:

1. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ – основний коагулянт, що застосовується для освітлення і знебарвлення води. Істотний недолік алюмінію (III) сульфату – чутливість до температури води, яку очищують. Це пояснює велику гідратацію алюміній (III) гідроксиду за низьких температур (1–2 °C). Зростання гідратації в цих умовах сприяє стабілізації золю алюмінію (III) гідроксиду, який погано коагулює в даному випадку, іонами HCO_3^- і SO_3^{2-} навіть у концентраціях, у кілька разів перевищуючих їх звичайний вміст у воді. Підвищення стійкості золю сильно впливає на швидкість утворення лапатоного осаду; при використанні алюміній (III) сульфату в умовах низьких температур спостерігається сповільнення процесу утворення лапатоного осаду, переходу залишкового алюмінію в очищену воду й випаданню осаду алюміній (III) гідроксиду в трубах.

2. Ферум (III) сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ звичайно готують розчиненням залізного купоросу. Продукт кристалічний, дуже гігроскопічний, добре розчиняється у воді.

Солі тривалентного Феруму застосовані як коагулянти, мають перевагу над $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Так, при їхньому використанні поліпшується коагуляція за низьких температур води,

причому на процес мало впливає рН середовища, прискорюється осадження зкоагульованих частинок і скорочується тривалість відстоювання (густина лапатоного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ більша, ніж у $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Недолік солей тривалентного Феруму як коагулянтів – необхідність їх ретельного дозування, оскільки його порушення призводить до потрапляння Феруму в очищену воду. Лапаті частинки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осідають нерівномірно, у зв'язку з чим у воді залишається велика кількість дрібних лапатих часточок, що псують фільтри. Ці недоліки значною мірою можна усунути, додавши $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [2].

На даний час у технології водоочищення не можна цілком відмовлятися від використання однокомпонентних коагулянтів солей Феруму й Алюмінію [28; 29]. Застосування змішаних коагулянтів дає можливість усунути недоліки використання однокомпонентних коагулянтів. Значення ж коагулянтів полягає в якісному проведенні сорбції та осадженні частини природних забруднень [30; 31].

Застосовувані в техніці водоочищення коагулянти найчастіше є солями слабких основ і сильних кислот. При розчиненні їх у воді відбувається гідроліз. Процесу гідролізу піддаються коагулянти, що утворюють гідроксиди, які є слабкими електролітами, і мають невисокі значення ступеня дисоціації - $\alpha < 2\%$, в порівнянні з сильними електролітами - $\alpha > 30\%$. Відповідно гідроліз солей заліза [20] повинен протікати повніше, ніж солей алюмінію і заліза [19], бо $\text{DP}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3.8 \cdot 10^{-38}$, а $\text{DP}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.9 \cdot 10^{-33}$, $\text{DP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 6.3 \cdot 10^{-16}$ [13].

У водопідготовці при коагуляції змішаного коагулянту алюміній (III) гідроксид, що утворився при гідролізі коагулянту, абсорбується на ферум (III) гідроксиді [20; 32]. Відбувається одночасне і спільне утворення пластівців й їх осадження, а ефект очищення води змішаним коагулянтом визначається здебільшого властивостями ферум (III) гідроксиду, тобто питома вага ферум (III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3.6$, а $\text{Al}(\text{OH})_3 = 2.4$.

Застосування змішаних коагулянтів має ряд переваг у порівнянні з однокомпонентними коагулянтами:

- 1) коагуляція поліпшується за низьких температур води;
- 2) пластівці осаджуються рівномірно;
- 3) досягається досить повне освітлення води.

Застосування змішаного коагулянту дозволяє суттєво скоротити витрати алюміній (III) сульфату, особливо в холодну пору року [19]. За низьких температур у зимову пору року очищення води алюміній (III) сульфатом протікає незадовільно: процеси утворення пластівців й їх осадження сповільнюються; пластівці утворюються дуже дрібні; в очищеній воді з'являється помітна кількість залишкового алюмінію. Збільшення кількості солей Феруму [20] у складі змішаного коагулянту дозволяє зменшити негативні наслідки гідролізу алюмінію [19; 33].

Метою досліджень є розробка технології утилізації залізного купоросу з отриманням змішаного коагулянту, який знижуватиме техногенне навантаження на навколишнє середовище.

Завдання дослідження:

- відпрацювання технологічного режиму виробництва змішаного коагулянту;
- розробка принципової технологічної схеми виробництва;
- напрацювання зразків коагулянту.

Матеріали та методи досліджень

Розробка технології отримання змішаного коагулянту базувалась на:

- експерименті та лабораторних дослідженнях;
- використанні вітчизняної сировини.

Робота проведена на основі господарчого договору № 1-69-01 від 04.06.2001 р. на базі ДП «НДІ «МінДіП» [23].

У процесі проведення лабораторних досліджень з одержання змішаного коагулянту були використані: залізний купорос, NaClO , сульфатна кислота, алюміній (III) гідроксид.

Відповідно до поставленої задачі лабораторні досліді були спрямовані на одержання змішаного коагулянту з різним співвідношенням $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [23].

Дані досліді проводилися в три етапи:

- окиснення відходу (FeSO_4) з одержанням ферум (III) сульфату $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
- отримання алюмінію (III) сульфату;
- змішування компонентів у необхідних пропорціях.

Вихідні компоненти:

1. *Залізний купорос.* Для проведення дослідів по окисненню був використаний залізний купорос – відхід титанового виробництва ПАТ «Сумхімпром». Залізний купорос є прозорими зеленувато-блакитними кристалами, що швидко буріють на повітрі,

насичуючись вологою, і має наступний хімічний склад [34]:

Fe^{3+} – 1.74 %; $\text{Fe}_{\text{заг}}$ – 19.16 %; $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{вільн}}$ – 0.16 %.

2. *Натрій гіпохлорит.* Використовуваний натрій гіпохлорит виробництва ДП «Кремнійполімер» м. Запоріжжя, має наступний хімічний склад [35]: $\text{Cl}_{\text{акт}}$ – 149.5 г/дм³; NaOH – 14.375 г/дм³; pH – 11.2; ρ – 1.25 г/см³.

3. *Сульфатна кислота технічна.* Використана сульфатна кислота виробництва ПАТ «Сумхімпром» [34]: ρ = 1.828 г/см³; C = 93 %.

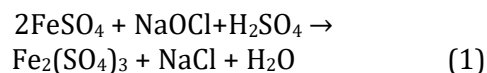
4. *Алюміній (III) гідроксид.* Використаний алюміній(III) гідроксид виробництва «Миколаївський глиноземний завод» був досліджений в умовах ДП «НДІ «МінДіП» [23]. H_2O = 0.4 %; ППП = 34.26 %.

Устаткування. Отримання змішаного коагулянту з залізного купоросу проводили на лабораторній установці. До складу установки входить колба ємністю 500 мл з механічною мішалкою лопатевого типу IKA RW20 digital. Швидкість обертання валу мішалки, згідно з паспортом, може досягати 2000 об/хв в залежності від в'язкості суспензії. В умовах експерименту забезпечувалося перемішування по всьому об'єму реакційної маси та відсутність застою. Для отримання необхідної консистенції суспензії використовувався барботер, який постійно подає повітря до колби. Температуру реакційної маси контролювали за допомогою ртутного термометру. Зовнішній обігрів забезпечувався звичайною електричною плиткою, яка живиться від мережі змінного струму з напругою 220 В [1].

Результати та їх обговорення

Перша серія дослідів була спрямована на окиснення залізного купоросу, відходу титанового виробництва (одержання Fe^{3+} з Fe^{2+}), з використанням вітчизняного окиснювача – натрію гіпохлорита.

Відповідно, з літературних даних [20; 30] відомо, що хлор, який входить до складу оксигеновмісних кислот і їх солей, відновлюється до ступеня окислювання –1. Тому при окисненні залізного купоросу натрію гіпохлоритом відбувається наступна реакція:



У цьому процесі утворюється ферум (III) сульфат, що має коагулюючі властивості.

У даній серії дослідів натрій гіпохлорит брали в надлишку від розрахункової (стехіометричної) кількості на 15–100 %. Процес окиснення проводили при температурі 70 °С протягом 40–55 хвилин при постійному перемішуванні та вимірюванні рН кожні 5–7 хвилин.

Слід також зазначити, що в даній серії дослідів була досліджена залежність ступеня окиснення від температури і часу окиснення. Дані дослідів наведені в табл. 1 та 2.

Table 1
The composition of the investigated solutions

Таблиця 1

Склад досліджених розчинів			
Raw			
FeSO ₄ ·7H ₂ O, g	NaClO, g	H ₂ SO ₄ , g	H ₂ O, g
200	108	45	0
200	150	46	30
200	160	46	30
200	160	44	40
200	160	44	50
200	170	45	50
200	170	45	70
200	170	44	70
200	180	44	65
200	180	46	65

Table 2
Experimental conditions and results obtained

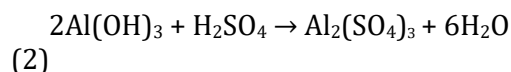
Таблиця 2

Умови експериментів та отримані результати							
Parameters							
T, °C	t, °C	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %	Fe _g , %	oxidation, %	Fe ₂ O ₃ , %	pH
70	40	4.9	6.0	10.9	55	15.7	1.3
70	40	1.7	9.0	10.8	84.3	15.6	1.3
70	40	1.5	9.0	10.5	85.7	15.2	1.5
80	40	0.9	8.8	9.7	90.1	14	1.45
80	55	0.5	8.8	9.3	94.6	13.4	1.5
70	40	0.6	8.2	8.8	93.2	12.7	1.35
80	40	0.3	8.1	8.4	96.4	12.1	1.4
80	50	-	8.7	8.7	100	12.5	1.45
70	40	-	8.7	8.7	100	12.5	1.35
80	40	-	8.7	8.7	100	12.5	1.4

З отриманих даних слід зазначити, що при збільшенні кількості окиснювача, а також

збільшенні часу окиснювання простежується тенденція до збільшення ступені окиснення Fe²⁺ у Fe³⁺ до 100 %. У результаті проведених лабораторних досліджень було досягнуто повне окиснення Fe²⁺ у Fe³⁺.

Другий напрямок у роботі – одержання плаву алюміній (III) сульфату. Процес одержання плаву алюміній (III) сульфату описується наступним рівнянням:



Процес одержання плаву алюміній (III) сульфату (сульфатизація) проводили відповідно до діючого технологічного регламенту виробництва алюміній (III) сульфату в ДП заводі «Коагулянт» ПАТ «Сумихімпром». Суть технології одержання плаву полягає в наступному:

з води і алюміній (III) гідроксиду готували пульпу густиною 1.3 г/см³. За ретельного перемішування пульпи в неї додавали розраховану кількість сульфатної кислоти. Також за рахунок розведення сульфатної кислоти водою з пульпи відбувалося підвищення температури реакційної маси до 105–125 °С. Дану температуру реакційної маси підтримували за допомогою електроплитки протягом 1.0–1.5 години до одержання кондиційного плаву, тобто плаву з нерозчинним залишком не більш 0.7 %, концентрація за Al₂O₃ – 14.5 %, H₂SO₄ – відсутня.

Третя серія дослідів була спрямована на одержання змішаного коагулянту з різними співвідношеннями корисних для коагуляції компонентів Al₂O₃/Fe₂O₃ (30/70, 50/50, 70/30). У даній серії дослідів робили змішування плаву алюміній (III) сульфату із заданою кількістю розчину ферум (III) сульфату. У результаті проведених лабораторних робіт були отримані зразки складно-змішаного коагулянту з різними співвідношеннями Al₂O₃/Fe₂O₃.

Зразки коагулянтів проаналізовані і мають наступні показники:

Зразок № 1

Al₂O₃ – 11.8 %; Fe₂O₃ – 4.5 %; H₂O – 0.4 %.

Зразок № 2

Al₂O₃ – 8.1 %; Fe₂O₃ – 7.9 %; H₂O – 0.6 %.

Зразок № 3

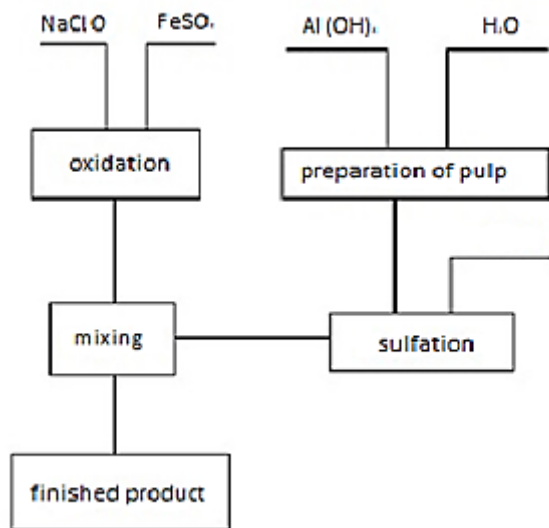
Al₂O₃ – 5.1 %; Fe₂O₃ – 10.5 %; H₂O – 0.5 %.

Змішаний коагулянт – це поєднання двох коагулянтів: Fe₂(SO₄)₃ та Al₂(SO₄)₃. В отриманих коагулянтах вміст Al₂O₃, Fe₂O₃ та

води разом складає близько 16 %, а $\text{SO}_{3\text{заг.}}$ ~ 84 %.

Слід також зазначити, що при підвищенні концентрації Fe_2O_3 у складно-змішаному коагулянті по відношенню до Al_2O_3 погіршується процес кристалізації продукту.

У результаті проведених лабораторних досліджень була розроблена принципова технологічна схема виробництва змішаного коагулянту (схема 1).



Scheme 1. Technological process of production of mixed coagulant

Схема 1. Технологічний процес виробництва змішаного коагулянту

Визначено видаткові норми сировини і технологічні параметри одержання змішаного коагулянту (табл. 3 і табл. 4).

Table 3
Consumption standards and technological parameters for the oxidation of iron (II) sulfate

Таблиця 3

Видаткові норми і технологічні параметри для окиснення ферум (II) сульфату

NaClO , kg	H_2SO_4 , kg	T , °C	t , min	oxidation, %
800–950	200–250	70–80	40–55	95–100

Table 4
Consumption standards and technological parameters for the production of aluminum (III) sulfate

Таблиця 4

Видаткові норми і технологічні параметри для отримання алюміній (III) сульфату

Al(OH)_3 , kg	H_2SO_4 , kg	H_2O , m^3	ρ , g/cm^3	T , °C	t , min
158	443	0.3	1.28–1.32	100–120	60–120

Висновки

1. На підставі проведених лабораторних досліджень була встановлена можливість:

- максимального (100 %) окиснення ферум (II) сульфату (залізного купоросу) з одержанням ферум (III) сульфату, використовуючи окиснювач, що випускається підприємствами України;

- одержання змішаного коагулянту.

2. У процесі одержання змішаного коагулянту була розроблена принципова технологічна схема.

3. Визначено витрати сировини і технологічні параметри одержання змішаного коагулянту для отримання ферум (III) сульфату і для отримання алюміній (III) сульфату.

4. Для реалізації поставленої мети напрацьовано дослідні зразки змішаного коагулянту з різним співвідношенням корисних для коагуляції речовин ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

5. Отриманні в результаті лабораторних досліджень зразки коагулянтів передані в Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України, м. Київ, для лабораторних досліджень їх коагулюючої ефективності при водопідготовці та вибору оптимального співвідношення активних компонентів у змішаному коагулянті.

Bibliography

- [1] Барсукова Г. В. Зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище при утилізації заліза залізного пігменту діоксиду титану: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата / Ганна Володимирівна Барсукова. – Сумський державний університет, 2017. – 157 с.
- [2] Барсукова Г. В., Савченко-Перерва М.Ю. Зниження техногенної навантаження на довкілля за рахунок технічного рішення по утилізації залізного купоросу / Г.В. Барсукова, М.Ю. Савченко-Перерва // журнал хімії та технології. – 2020. – 28(2). – С.168-176 doi: 10.15421/082018
- [3] Данілішин Б.М. Державна цільова екологічна програма «Програма упорядкування водовідведення в населених пунктах України» як основний документ перспективного розвитку водокористування в країні / Б.М. Данілішин, О.О. Дмитрієва // Вода і водоочисні технології. – 2006. – № 3. – С. 17–22.
- [4] Кузнецов О.В. Гігієнічна оцінка ефективності очищення і знезараження стічних вод за санітарно-вірусологічними показниками (аналітичні дослідження) / О.В. Кузнецов // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2008. – № 2 (12). – С.13–106.
- [5] Винокуров А.Ю. Охрана окружающей природной среды / А.Ю. Винокуров // Сборник нормативных

- актов: международный независимый эколого-политолог. – Москва: Изд-во МНЭПУ. – 1995. – 200 с.
- [6] Prevalence of enteropathogenic bacteria in treated effluents and receiving water bodies and their potential health risks / G.Z. Teklehaimanot, B. Genthe [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2015. – 518-519:441-9.
- [7] Бахир В.М. Установка АКВАХЛОР: оптимальная система для обеззараживания воды / В.М. Бахир // *Водоснабжение и канализация.* – 2009. – № 3 – 36с.
- [8] Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник / А.К. Запольський. – Київ: Вища школа, 2013. – 671 с.
- [9] Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes / R. Dixit, D. Malaviya, K. Pandiyan [et al.] // *Sustainability.* – 2015. – 7 (2). – P. 2189–2212.
- [10] Алипов А. Н. Водобеспечение населения, промышленности и сельского хозяйства Донбасса. Вовлечение собственных ресурсов / А.Н. Алипов, Д.Д. Мягкий, С.В. Янковская // *Вода і водоочисні технології.* – 2007. – № 4. – С. 17–22.
- [11] Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский. – Київ: Наукова думка, 1991. – 680 с.
- [12] Степанова Н.Ю. Экологические критерии управления нагрузкой на водоем в условиях загрязнения многокомпонентными сточными водами / Н.Ю. Степанова, А.М. Петров, В.З. Латыпова // *Экологическая химия.* – 2000. – № 9 (1). – С.38–48.
- [13] Толстопалова Н.М. Теоретичні основи хімії та технології обробки води / Н.М. Толстопалова. – Програма навчальної дисципліни. – 2018. – С. 13–20.
- [14] Храменков С.В. Обеззараживание очищенных сточных вод ультрафиолетовым излучением на Московских станциях аэрации [Глава из книги «Развитие Московской канализации»] / С.В. Храменков, В.А. Загорский, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцев // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 2004. – № 4. – С. 39–42.
- [15] Biochar for Wastewater Treatment – Conversion Technologies and Applications / G. Enaïme, A. Baçaoui, A. Yaacoubi, M. Lübken // *Appl. Sci.* – 2020. – 10(10). – P. 3492.
- [16] On-farm wastewater treatment using biochar from local agroresidues reduces pathogens from irrigation water for safer food production in developing countries / K. Kaetzl, M. Lübken, G. Uzuna [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – 682. – P. 601–610.
- [17] Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін [та ін.]. – Київ: Лібра, 2000. – С.171–178.
- [18] Environmental Policy Parameters in Urban Planning to Reduce Air Pollution and Save Energy / A. Bhargava, P. Patel // *International Journal of Environmental Engineering and Management.* – 2011. – Vol. 2. – N 2. – P. 129–134.
- [19] Соломенцева И. М. Проблема остаточного алюминия в очищенной воде / И. М. Соломенцева, Л. А. Величанская, И. Г. Герасименко // *Химия и технология воды.* – 1991. – №13(6). – С.10–12.
- [20] Physico-Chemical Waste Water Treatment Technologies: An Overview / A. Bhargava // *IJSRE.* – 2016. – Vol. 4. – N 5. – P. 5308 – 5319.
- [21] Bond T. Themed issue on drinking water oxidation and disinfection processes / T. Bond, W. Chu, U. Guntened, M. Farrée // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* – 2020. – N 6. – P. 2252–2256.
- [22] Пашенко А.В. Перспективы применения растворимых биоцидных полимеров для обеззараживания городских сточных вод / А.В. Пашенко // *Науковий вісник будівництва.* – Харків: ХДТУБА, ХОТВАБУ. – 2002. – №18. – С. 264–268.
- [23] Карпович Е.О. Проведення лабораторних досліджень по одержанню змішаного коагулянту, напрацювання укрупненого зразка / Е.О. Карпович // *Анотаційний звіт про НДР. СД НІІ МінДіП.* – Суми. – 2004. – С. 2-17.
- [24] Optical piezometer and precision researches of food properties at pressures from 0 to 1000 MPa / Valerii A. Sukmanov, Oleg V. Radchuk, Marina Y. Savchenko-Pererva, Nina V. Budnik // *Journal of Chemistry and Technologies.* – 2020. – 28(1). – P.68-87.
- [25] Конончук О.О. Передовые химические технологии переработки алюминиевых отходов / О.О. Конончук, А.И. Алексеев, Н.В. Николаева // *Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы.* СПб. – 2014. – С. 20–23.
- [26] Конончук О.О. Высокотехнологичные подходы к переработке токсичных отходов очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий / О.О. Конончук, А.И. Алексеев, О.С. Чуркина // *Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы.* СПб. – 2014. – С. 23–24.
- [27] The use of effective coagulants and flocculants to intensify the process of water purification at coke plants / O. Galkina, H. Blahodarna // *Slovak Journal of Civil Engineering.* – 2019. – Vol. 27. – N 2. – P. 21 – 28.
- [28] Gobena B. Evaluation of Mix-Chemical Coagulants in Water Purification Process / B. Gobena, Y. Adela, E. Alemayehu // *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT).* – 2018. – Vol. 7. – N 1. – P. 431–435
- [29] Петренко Н. Ф. К обоснованию применения диоксида хлора для обеззараживания бытовых сточных вод / Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиенко // *Довкілля та здоров'я.* – 2004. – № 1. – С. 14–17.
- [30] Applications of Natural Coagulants to Treat Wastewater – A Review / V. Kumar, N. Othman, S. Asharuddin // *MATEC Web of Conferences.* – 2017. – 103(3).
- [31] Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations / N.A. Oladoja // *J. of Water Process Engineering.* – 2015. – N6. – P. 174–192.
- [32] Беликов С.Е. Водоподготовка: Справочник / С. Е. Беликов. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
- [33] Подгорский В. С. Оптимизация процесса очистки сульфатосодержащих сточных вод / В. С. Подгорский, Т.М. Ключникова, Г.Ф. Смирнова // *Химия и технология воды.* – 1996. – Т.18, № 2. – С. 206–211.
- [34] Никитин В.И. Статистические методы обработки экспериментальных данных: [Учебное пособие] / В.И. Никитин. – Самара: САМ ГТУ, 2016. – С. 40– 43.
- [35] Горлач В. В. Обработка, представление, интерпретация результатов измерений / В. В. Горлач, В. Л. Егоров, Н. А. Иванов. – Омск, 2006. – С. 73–83.

References

- [1] Barsukova, H. V. (2017). Reducing anthropogenic impact on the environment on disposal of iron sulphate pigment titanium dioxide production (Candidate of Technical Sciences dissertation).

- [2] Barsukova, H. V., Savchenko-Pererva M. Y. (2020). Reducing the technogenic load on the environment due to the technical solution for the disposal of iron sulphate. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(2), 168–176 (in Ukrainian). <http://doi.org/10.15421/082018>
- [3] Danilishin, B.M. (2006). [State target environmental program "Program for streamlining drainage in the settlements of Ukraine" the main document of prospective development of water use in the country]. *Water and water treatment technologies*, 3, 17–22 (in Ukrainian).
- [4] Kuznetsov, O.V. (2008). [Hygienic evaluation of wastewater treatment and disinfection efficiency according to sanitary and virological indicators (analytical research)]. *Actual problems of transport medicine*, 2(12), 13–106 (in Ukrainian).
- [5] Vinokurov, A. Yu. (1995). [Environmental protection]. *Collection of normative acts: international independent environmental and political scientist. - Moscow: Publishing house of MNEPU*, 200 (in Russian).
- [6] Teklehaimanot, G.Z., Genthe, B., Kamika, I., Momba M.N.B. (2015). Prevalence of enteropathogenic bacteria in treated effluents and receiving water bodies and their potential health risks. *Sci. Total Environ.*, 518-519:441-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.019>.
- [7] Bakhir, V.M. (2009). [AQUACHLOR unit: an optimal system for water disinfection]. *Water supply and sewerage*, 3, 36 (in Russian).
- [8] Zapolsky, A.K. (2013). [Water supply, drainage and water quality]. Textbook. Kyiv: Higher School (in Ukrainian).
- [9] Dixit, R., Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U.B., Sahu, A., Shukla, R., Singh, B.P., Rai, J.P., Sharma, P.K., Lade, H., Paul, D. (2015). Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, 7(2), 2189.
- [10] Alipov, A.N. (2007). [Water supply to the population, industry and agriculture of Donbass]. *Involvement of own resources Water and water treatment technologies*, 4, 17–22 (in Russian).
- [11] Kul'sky, L.A. (1991) [Fundamentals of water chemistry and technology]. Tutorial. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
- [12] Stepanova, N. Yu., Petrov, A.M., Latypova, V.Z. (2000). [Environmental criteria for managing the load on a water body under conditions of pollution with multicomponent waste waters] *Ecological chemistry*, 9 (1), 38–48. (in Russian).
- [13] Tolstopalova, N.M. (2018). [Theoretical foundations of chemistry and technology of water treatment]. The program of the discipline, 13, 13–20 (in Ukrainian).
- [14] Khramenkov, S.V., Zagorsky, V.A., Kostyuchenko, S.V., Kudryavtsev, N.N. (2004). [Disinfection of treated wastewater by ultraviolet radiation at the Moscow aeration stations (Chapter from the book "Development of the Moscow Sewerage")]. *Water supply and sanitary engineering*, 4, 39–42 (in Russian).
- [15] Enaïme, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Lübken, M. (2020). Biochar for Wastewater Treatment-Conversion Technologies and Applications. *Appl. Sci.*, 10, 3492. <http://doi.org/10.3390/app10103492>
- [16] Kaetzl, K., Lübken, M., Uzuna, G., Gehring, T., Nettmann, E., Stenchly, K., Wichern, M. (2019). On-farm wastewater treatment using biochar from local agroresidues reduces pathogens from irrigation water for safer food production in developing countries. *Sci. Total Environ*, 682, 601–610.
- [17] Zapolsky, A.K. Mishkova-Klimenko, N.A, Astrelin, I.M. (2000). [Physico-chemical bases of wastewater treatment technology]. Textbook. Kyiv: Libra, 171– 178 (in Ukrainian).
- [18] Bhargava, A., Patel, P. (2011) Environmental Policy Parameters in Urban Planning to Reduce Air Pollution and Save Energy. *International Journal of Environmental Engineering and Management*, 2(2), 129–134.
- [19] Solomentseva, I.M., Velichanskaya, L.A., Gerasimenko, I.G. (1991). [The problem of residual aluminum in purified water]. *Water chemistry and technology*, 13 (6), 10–12 (in Russian).
- [20] Bhargava, A. (2016). Physico-Chemical Waste Water Treatment Technologies: An Overview. *IJSRE*, 4 (5), 5308 – 5319.
- [21] Bond, T., Chu, W., Guntened, U., Farrée, M. (2020). Themed issue on drinking water oxidation and disinfection processes. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 6, 2252-2256. <https://doi.org/10.1039/D0EW90042G>
- [22] Pashchenko, A.V. (2002). [Prospects for the use of soluble biocidal polymers for the disinfection of urban wastewater]. *Scientific Bull. of Construction, Kharkiv: KhDTUBA, KhOTV ABU*, 18, 264–268 (in Russian).
- [23] Karpovich, E.O. (2004). [Carrying out of laboratory researches on reception of the mixed coagulant, working out of the enlarged sample]. *Abstract report on GDR. MinDiP. Sumy*, 2–17 (in Ukrainian).
- [24] Sukmanov, V. A., Radchuk, O. V., Savchenko-Pererva, M. Y., Budnik, N. V. (2020). Optical piezometer and precision researches of food properties at pressures from 0 to 1000 MPa. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(1), 68–87. <http://dx.doi.org/10.15421/082009>
- [25] Kononchuk, O.O., Alekseev, A.I., Nikolaeva, N.V. (2014). [Advanced chemical technologies for processing aluminum waste]. *Collection of reports of the round table High technologies: potential and prospects*, 20–23 (in Russian).
- [26] Kononchuk, O.O., Alekseev, A.I., Churkina, O.S. (2014). [High-tech approaches to the processing of toxic waste from treatment facilities of oil refineries]. *Collection of round table reports High technologies: potential and prospects*, 23-24 (in Russian).
- [27] Galkina, O., Blahodarna, H. (2019). The use of effective coagulants and flocculants to intensify the process of water purification at coke plants. *Slovak Journal of Civil Engineering*, 27(2), 21–28. <http://dx.doi.org/10.2478/sjce-2019-0012>

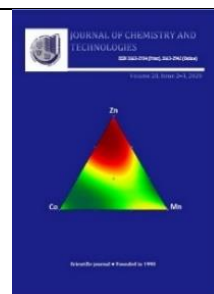
- [28] [28] Gobena, B., Adela, Y., Alemayehu, E. (2018). Evaluation of Mix-Chemical Coagulants in Water Purification Process. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 7(1), 431–435. <http://dx.doi.org/10.17577/IJERTV7IS010171>
- [29] Petrenko, N.F., Mokienko, A.V. (2004). [To the justification of the use of chlorine dioxide for the disinfection of domestic wastewater]. *Environment and health*, 1, 14–17 (in Russian).
- [30] Kumar, V., Othman, N., Asharuddin, S. (2017). Applications of Natural Coagulants to Treat Wastewater – A Review. *MATEC Web of Conferences*, 103(3). <http://doi.org/10.1051/mateconf/201710306016>
- [31] Oladoja, N.A. (2015). Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations, *J. of Water Process Engineering*, 6, 174–192
- [32] Belikov, S.E. (2007). [Water treatment]. Handbook. M.: Aqua-Term, 240 (in Russian).
- [33] Podgorskiy, V., Klyushnikova, T., Smirnova, G. (1996). [Optimization of the sulphate-containing wastewater treatment process]. *Water chemistry and technology*, 18(2), 206–211 (in Russian).
- [34] Nikitin, V. (2016). [Statistical methods of experimental data processing]. Study guide. Samara: SAM GTU, 40–43 (in Russian).
- [35] Gorlach, V., Egorov, V., Ivanov, N. (2006). [Processing, presentation, interpretation of measurement results]. Tutorial. Omsk, 73–83 (in Russian).



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 667.26:667-12

RESEARCH OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF PIGMENTS IN THE SYSTEM Fe-Al-Mg-O

Liliya A. Frolova, Tetyana E. Butyrina, Alexander V. Zaichuk
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 29 October 2020; accepted 18 December 2020; available online 10 January 2020

Abstract

Two groups of pigments were obtained by co-precipitation in the Fe-Al-Mg-O system. With the help of experimental studies, the influence of chromophore cations and heat treatment on the color tone, color purity, anti-corrosion properties of pigments in the Fe-Al-Mg-O system was established, which allows further targeted synthesis of pigments of beige, red and yellow colors. It is shown that the main technological properties of pigments are determined by the anionic and cationic composition. Color characteristics are determined by the cation occupying the tetrahedral position in the crystal lattice. For all considered systems, the increase in covalence after heat treatment leads to a shift in color to the long-wavelength region of the spectrum and to an increase in color intensity. The anticorrosive properties of pigments are largely determined by the hydrolysis of the formed compounds. The protective effect is mainly determined by the slowing down of the anodic process. In this case, anions containing aluminum atoms accelerate corrosion processes.

Keywords: pigments; color; color formation; spinel; extract pH; potential

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПІГМЕНТІВ В СИСТЕМІ Fe-Al-Mg-O

Лілія А. Фролова, Тетяна Є. Бутиріна, Олександр В. Зайчук
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

Анотація

Методом співосадження отримані дві групи пігментів в системі Fe-Al-Mg-O. За допомогою експериментальних досліджень встановлено вплив катіонів хромофорів і термообробки на тон та чистоту кольору, антикорозійні властивості пігментів у системі Fe-Al-Mg-O, що дозволяє в подальшому виконувати цілеспрямований синтез пігментів бежевої, червоної і жовтої колірної гами. Показано, що основні технологічні властивості пігментів визначаються аніонним і катіонним складом. Колорові характеристики визначаються катіоном, який знаходиться в тетраедричному положенні в кристалічній решітці. Для всіх розглянутих систем зростання ковалентності зв'язків після термообробки веде до зсуву кольору в довгохвильову область спектра і до збільшення інтенсивності забарвлення. Антикорозійні властивості пігментів більшою мірою визначаються гідролізом утворених сполук. Захисний ефект в основному визначається уповільненням анодного процесу. Встановлено, що аніони, які містять атоми Алюмінію, прискорюють корозійні процеси.

Ключові слова: пігменти; колір; кольороутворення; шпінель; рН витяжки; потенціал.

*Corresponding author: tel.: +380973846557; e-mail: 19kozak83@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082032

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ Fe-Al-Mg-O

Лилия А. Фролова, Татьяна Е. Бутырина, Александр В. Зайчук
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

Аннотация

Методом соосаждения получены две группы пигментов в системе Fe-Al-Mg-O. С помощью экспериментальных исследований установлено влияние катионов хромофоров и термообработки на цветовой тон, чистоту цвета, антикоррозионные свойства пигментов в системе Fe-Al-Mg-O, что позволяет в дальнейшем выполнять целенаправленный синтез пигментов бежевой, красной и желтой цветовой гаммы. Показано, что основные технологические свойства пигментов определяются анионным и катионным составом. Цветовые характеристики определяются катионом, занимающим тетраэдрическое положение в кристаллической решетке. Для всех рассматриваемых систем возрастание ковалентности после термообработки ведет к сдвигу цвета в длинноволновую область спектра и к увеличению интенсивности окраски. Антикоррозионные свойства пигментов в большей степени определяются гидролизом образованных соединений. Защитный эффект в основном определяется замедлением анодного процесса. При этом анионы, содержащие атомы алюминия, ускоряют коррозионные процессы.

Ключевые слова: пигменты; цвет; цветообразование; шпинель; pH вытяжки; потенциал.

Introduction

Currently, the field of use of materials with a spinel structure is expanding. These are pigments, magnetic carriers, sensors, catalysts, materials for supercapacitors [1–7].

In the chemical technology of spinel pigments, various methods of producing spinels are currently used. The main one is ceramic technology. The method makes it possible to obtain the final product of a given composition, but it has some drawbacks, therefore, the method of co-precipitation [8; 9] with the use of alkalis and salts is of increasing interest to researchers.

The co-precipitation technology has a number of advantages over the traditional ones and makes it possible to significantly reduce the cost of obtaining refractory materials. Such a process, based on the use of the internal chemical energy of the system, allows synthesis to be carried out at significantly lower temperatures, shorter synthesis times, and low energy costs. The simplicity of the equipment, the possibility of synthesizing large quantities of the product of the required phase and granulometric composition, and the ecological purity of the process also indicate the expediency of using this method.

For many years, attempts have been made to obtain oxide pigments by the low-temperature method [10–14], but systematic studies have not been carried out. The resulting products in most cases are compounds that are poorly reproducible in composition. In this regard, it is of interest to carry out the synthesis in such a mode that would make it possible to obtain pigments with good color characteristics in a finely dispersed state, excluding the laborious stage of grinding.

In addition, at present, the developers of paints

and varnishes are faced with the task of replacing toxic anticorrosive chromium-containing and lead-containing pigments that are part of most modern inhibitory-type primers [15–17]. Traditional anticorrosive pigments containing lead or chromium cations are currently limited in use due to their negative impact on humans and the environment [18–22].

An alternative to such pigments is precisely the spinel pigments, including aluminum ferrites, cobalt and nickel aluminates, zinc ferrites, copper ferrites, magnesium aluminates, zinc aluminates, etc. Spinel structures are characterized by high chemical stability, a variety of colors, in some cases by magnetic properties, specific optical and anticorrosive properties [23–25].

Important technological properties of pigments are their optical-color characteristics, which depend on the chromophore ions that make up the structure of the compounds obtained [26–27]. In pigments, including spinels, as is known, the main chromophores are transition metal ions, the use of which also makes it possible to vary the pH of the aqueous extract and thus additionally regulate the anticorrosive properties of the pigments. [28].

The purpose of this work was to study the regularities of the formation of anticorrosive properties, develop compositions for obtaining spinels using the method of co-precipitation and further heat treatment in the Fe-Al-Mg-O system.

Materials and methods

To obtain co-precipitated hydroxides, 0.5 M aqueous solutions of iron (II) sulfate, aluminum sulfate, and magnesium sulfate were used. Sodium hydroxide was used as a precipitant. The ratio of

cations was varied in accordance with Table 1. The obtained hydroxides were washed and dried at a temperature of 60 °C, and then calcined at a temperature of 800 °C.

The pH of aqueous extracts of pigments was determined using a laboratory pH-meter pH-150 MI with a combined glass electrode. The procedure for preparing an aqueous extract of the pigment is as follows: 15 g of the pigment was placed in a 150–300 ml beaker, 50 ml of distilled water was added, heated to boiling and boiled for 30 min. The suspension was cooled, filtered. Then it was quantitatively transferred into a volumetric flask and the volume was brought up to 50 ml with distilled water [29]. The main technological characteristics were determined both for dried samples and for those calcined at a temperature of 800 °C.

The anticorrosive activity of pigments was assessed by the potentiodynamic method by comparing the anodic and cathodic polarization curves, as well as the curves of potentials and corrosion currents calculated on the basis of the Tafel sections of curves. Polarization curves were obtained on a setup consisting of a Potentiostat / Galvanostat / ZRA Gamry potentiostat connected to a PC using the Gamry Framework program. Scan rate of potential 50 mV/s. As a working electrode, we used plates of St. 3 steel with an area of 1 cm². Before the experiment, the electrodes were polished, degreased, kept in a HCl solution (1 : 1 vol.) for a minute. A platinum wire served as an auxiliary electrode.

Electrode potentials were measured relative to a saturated silver-silver chloride electrode. The experiment temperature was 298 ± 1K.

The degree of protection was determined by the formula:

$$z = \left(\frac{I_0 - I_{pig}}{I_0} \right) \times 100, \quad (1)$$

where: z – degree of protection, %;

I_0 — corrosion current in the background solution, A/cm²;

I_{pig} – corrosion current in a water extract, A/cm².

X-ray diffraction patterns of pigments were obtained on a DRON-2.0 device in monochromatic copper radiation with a nickel filter. The determination of color characteristics and color purity was carried out using an FKTSsh-M color comparator.

The measurement results were processed using the simplex-lattice planning method. When studying the properties of a mixture, depending on the content of components in it, the factor space was presented in the form of a correct (q-1) - dimensional simplex. In order to study the dependence of the indicated physicochemical and optical characteristics of pigments on the composition and temperature of annealing of pigments using the simplex-lattice planning method, corresponding experiments were carried out. The response surface on the "composition-property" diagrams was depicted using isolines, which were performed using mathematical models.

Results and discussion

The results of measuring the characteristics of pigments in the Fe-Al-Co-O systems before and after annealing are shown in Table 1 and in Fig. 1 and 2.

Table 1

Color characteristics of Fe-Al-Mg-O pigments before and after calcination											
№	composition			DRC, %	λ,nm	P,%	DRC, %	λ, nm	P, %		
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO							uncalcined	calcined
1	1			36.49	588	69	12.76	630	10		
2	1/3	2/3		33.24	596	40	24.47	601	45		
3	2/3	1/3		33.85	599	50	20.66	602	45		
4		1		94.25	700	1	85.85	700	0		
5		1/3	2/3	62.68	605	10	12.12	579	1		
6		2/3	1/3	79.97	700	5	19.16	400	1		
7			1	26.15	591	15	10.61	500'	0		
8	2/3		1/3	18.76	595	30	9.48	510'	0		
9	1/3		2/3	28.33	596	40	9.34	560'	1		
10	1/3	1/3	1/3	25.23	595	35	10.19	499	4		

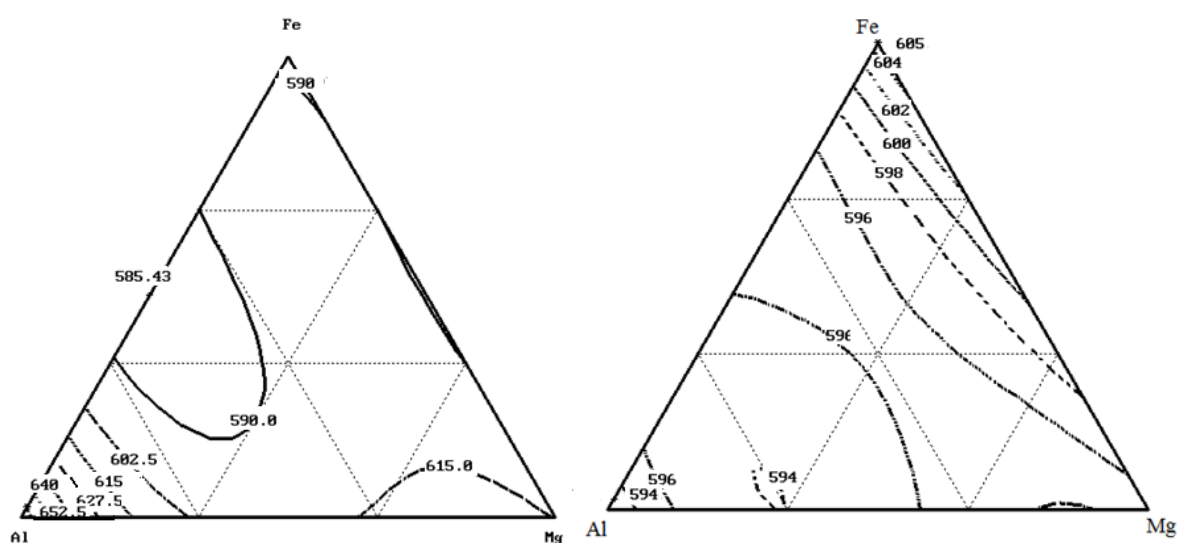
* DRC - diffuse reflection coefficient, % ; λ - wavelength, nm; P - purity, %

The characteristics of the synthesized compositions are given in Table 1. The dependence of the color indicators presented in the form of composition-property diagrams is shown in Fig. 1–3.

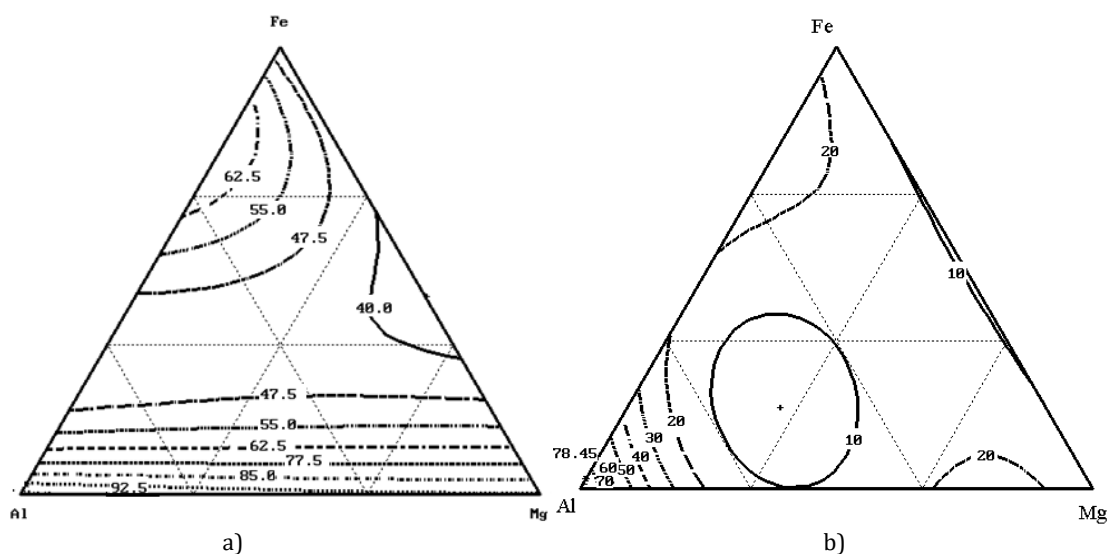
Analyzing the data obtained, it can be said that the color is due to the phase composition of the resulting hydroxides and oxyhydroxides, as well as the treatment temperature of the compositions. The yellow color of sample No. 1 corresponds to the formation of iron oxyhydroxide. The change in the saturation of the yellow color along the Fe-Al side of the triangle depends on the aluminum content. Moreover, color formation occurs according to the law of additivity. The presence of aluminum leads to the formation of solid solutions

of iron and aluminum oxyhydroxides. Composition 4 corresponds to the formation of white aluminum hydroxide. Samples 5 and 6 correspond to different magnesium content and predetermine the beige and milk colors of the products formed.

Magnesium hydroxide has a milky color - the wavelength of 591 nm corresponds to the yellow-green part of the spectrum. Combinations of magnesium and iron give brown colors, the dominant wavelength of which (596 nm) corresponds to the red region of the spectrum. The increase in iron content gives the pigment a dark brown color. The composition corresponding to the triple point (Fe - Al - Mg) is also brown.



a) b)
Fig. 1 Color characteristics of pigments of the Fe-Al-Mg-O system
a) treatment temperature 60 °C b) treatment temperature 800 °C



a) b)
Fig. 2 RC of pigments of the Fe-Al-Mg-O system a) treatment temperature 60 °C b) treatment temperature 800 °C

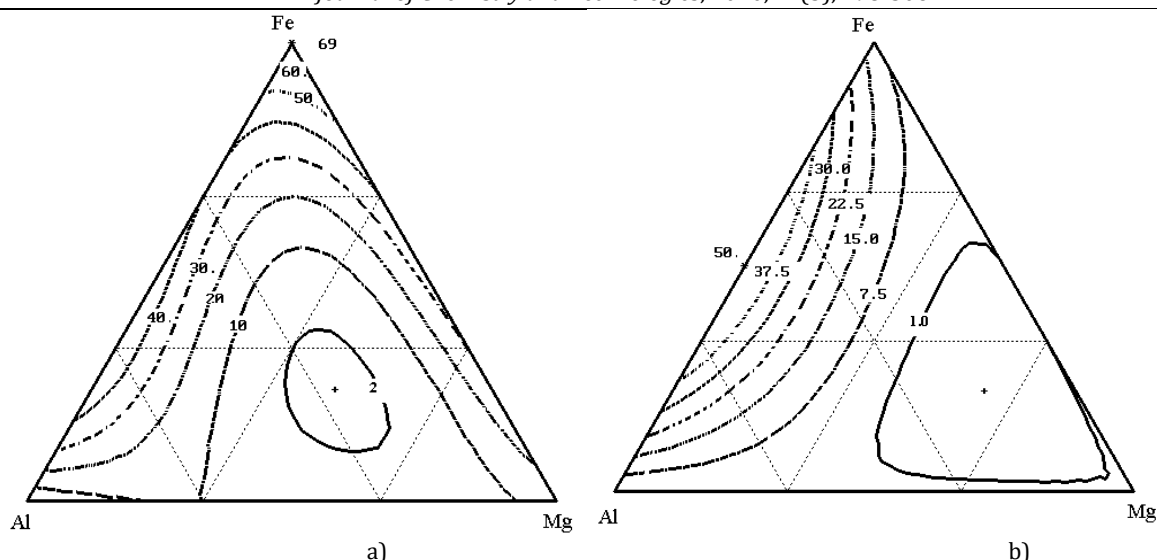


Fig. 3. Color purity of pigments of the Fe-Al-Mg-O system a) treatment temperature 60 °C b) treatment temperature 800 °C

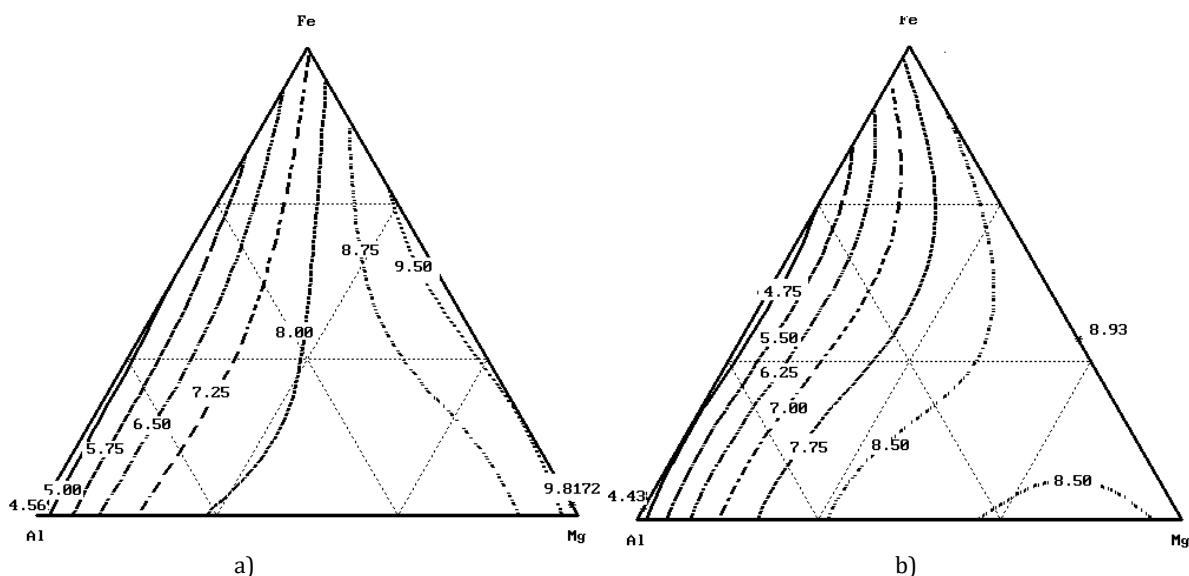


Fig. 4. pH of the aqueous extract of pigments of the Fe-Al-Mg-O system a) treatment temperature 25 °C b) treatment temperature 100 °C

The highest DRC (diffuse reflection coefficient) indicates high gloss values for sample 4 (94.25–94.62). Using the simplex lattice planning method, the positive influence of aluminum on the gloss of pigments was revealed. It was found that iron (III) oxyhydroxide with Mg and Al cations form compositions with a color purity of approximately 20–25 % more than the original. To study the effect of heat treatment, the pigments were calcined at 780–800 °C. After calcination, color formation occurs in accordance with the formation of spinel compounds. The brightness and gloss index decreased, but remained rather high for pigments of the Fe-Al-O system, which include aluminum (2/3 Al – 24.47 ... 24.24 %; 1/3 Al – 20.66 ... 20.52 %). As the color purity increases, the reflectance also increases.

During heat treatment of two-component pigments, the color tone changed: in combinations with aluminum it increased (579–630 nm), in combinations with iron it decreased (400–560 nm). An increase in covalence after heat treatment leads to a shift in color to longer wavelengths and to an increase in color intensity. For example, the total presence of iron and aluminum in the solution resulted in the terracotta red color of the pigments. The pigments, which included iron and magnesium, changed from yellow to orange. Combinations of aluminum with magnesium had a beige tint. The degree of color saturation of a pigment is determined by its color purity. The color purity remained high only in pigments that included iron and aluminum ($P = 45\%$).

Spinel pigments are classified as anodic inhibitors that impede the process of metal ionization, forming passivating films on the surface of the anodic areas that isolate the surface. It is assumed that the corrosion inhibiting process in the presence of spinel compounds is associated with their hydrolysis, leading to an increase in pH under the pigmented paintwork. In addition, ferrites enhance the barrier to diffusion of water and oxygen due to the formation of complexes with acidic groups of film-forming agents.

The anticorrosive activity of the pigments was determined by comparing the anodic polarization curves. Comparison of the anticorrosive properties of pigments obtained by calcining and dried with the same ratio of components makes it possible to assess the contribution to the anticorrosive effect of the pH of the aqueous extract, and the electrochemical component due to the presence of hydrolyzing spinels (Table 2).

Table 2

Composition of pigments of the Fe-Al-Mg-O system and their characteristics

№ п/ п	pH	z, %	χ , $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$	φ , mV	pH	z, %	χ , $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$	φ , mV
	uncalcined				calcined			
1.	4.95	63.21	5.56	-371	6.56	66.78	4.20	-458
3.	6.68	69.88	5.82	-268	7.41	25.88	4.95	-503
2,	7.9	79.81	5.62	-251	7.09	33.00	4.13	-493
4.	4.45	55.08	5.27	-438	7.04	39.36	4.10	15
6.	8.35	69.88	5.27	-148	9.13	63.16	3.96	116,3
5.	8.34	59.35	5.5	-255	10.68	88.93	3.49	37
7.	10.14	63.23	5.27	-108	10.69	95.89	1.19	98
9.	9.00	63.21	5.21	-125	10.8	95.02	4.03	-38
8.	8.95	86.47	5.21	-165	10.00	39.36	4.17	2
10	8.53	63.21	5.38	-168	7.28	69.85	3.99	-58

* pH - pH of the aqueous extract; z - protective effect, %; χ - electrical conductivity, $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$; φ - corrosion potential, mV

Analysis of Figures 5a and 5b shows that low corrosion potentials correspond to high pH values, i.e. the anticorrosive effect is explained by the action of the formed spinels MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 ; it is

the formation of high-temperature aluminates from co-precipitated aluminum and iron or magnesium hydroxides that provides a high protective effect.

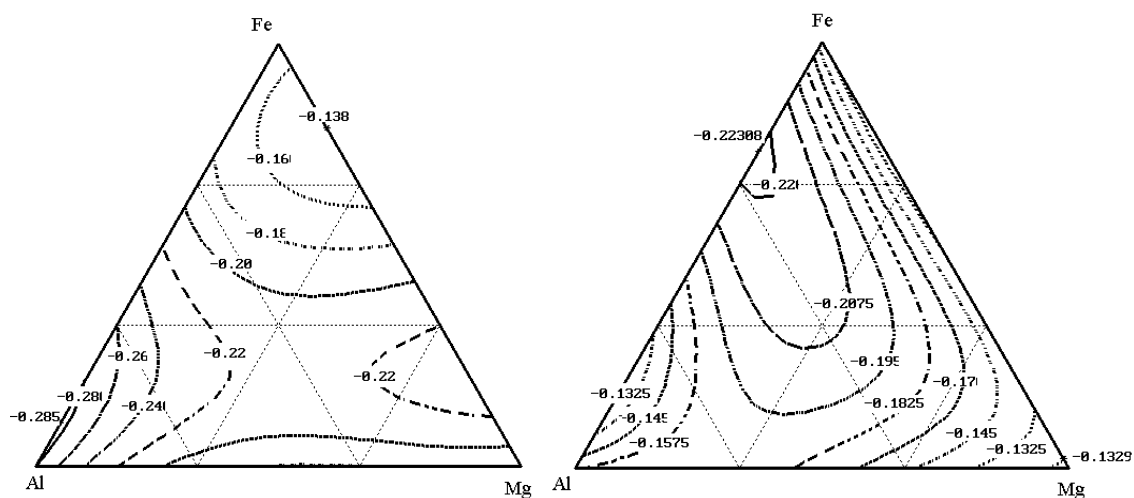


Fig. 5. Steel corrosion potential of a) Fe-Al-Mg-O system, treatment temperature 60 °C b)) Fe-Al-Mg-O system, treatment temperature 800 °C

The potential and rate of corrosion of steel in solutions prepared from extracts of the studied powder pigments depends both on the nature and composition of these pigments and on the method of their treatment.

Table 2 shows the results obtained by processing the polarization curves for aqueous extracts of calcined powder pigments, consisting of Fe, Mg, Al in different ratios. Composition No. 2 (1/3 Fe and 2/3 Mg) has the greatest inhibitory effect, as evidenced by a more positive potential for the onset of corrosion (-0.2 V). Compositions No. 4, 5, 9 differ in approximately the same action.

Solutions No. 7, 8, 1 have the least inhibitory effect. After calcination, the nature of the dependence changes somewhat. The potentials of the onset of corrosion shift towards more positive potentials, which indicates an improvement in the inhibitory effect. The lowest corrosion rate is observed for composition No. 4 (100% Mg). A high inhibitory effect is observed for compositions No. 5, 3.

Conclusions

The synthesis of composite oxides, including ferrites, by combination of corresponding salts, followed by co-precipitation and heat treatment makes it possible to obtain promising materials. The conducted studies allow us to conclude that dispersed composite hydroxides and oxides are effective anticorrosive pigments with a color gamut in the range of white yellow brown for hydroxides, and white terracotta crimson for complex oxides. In addition, the combination of various colors and anticorrosive activity of complex oxides makes it possible to use them as effective fillers for paints and varnishes.

The main technological properties of pigments are determined by the anionic and cationic composition. Color characteristics are determined by the cation occupying the tetrahedral position in the crystal lattice. For all considered systems, an increase in covalence after heat treatment leads to a shift in color to the long-wavelength region of the spectrum and to an increase in color intensity. The anticorrosive properties of uncalcined pigments are largely determined by the presence of hydroxyl ions formed as a result of hydrolysis of compounds. The greatest effect is observed in the case of using metal compounds, the dissociation constants of which differ significantly. In the case of calcined pigments, the properties depend on the anionic composition. Spinel, garnets, ferrites, the hydrolysis of which passes through the anion, have a low protective effect even in the presence of alkaline earth cations in tetrahedral positions.

The protective effect is mainly determined by the deceleration of the anodic process. In this case, anions containing aluminum atoms accelerate corrosion processes.

Bibliography

- [1] Highly-sensitivity acetone sensors based on spinel-type oxide (NiFe_2O_4) through optimization of porous structure / S. Zhang, W. Jiang, Y. Li [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol. 291. – P. 266–274.
- [2] Effect of Cation Substitution on the Gas-Sensing Performances of Ternary Spinel MCo_2O_4 (M= Mn, Ni, and Zn) Multishelled Hollow Twin Spheres / T. Zhou, S. Cao, R. Zhang [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – N 31. – P. 28023–28032.
- [3] Belyi Y. I. Ceramic pigments for producing black glazes / Y. I. Belyi, A. V. Zaichuk // *Glass and Ceramics*. – 2005. – Vol. 62. – N 9-10. – P. 290–292.
- [4] Investigation of the microstructure, cation distribution and optical properties of nanoscale $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel pigments / J. Yan, J. Huang, T. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – N11. – P. 14073–14083.
- [5] One-step green route synthesis of spinel ZnMn_2O_4 nanoparticles decorated on MWCNTs as a novel electrode material for supercapacitor / K. Aruchamy, R. Nagaraj, H. M. Manohara [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 2020. – Vol. 252. – P. 114481.
- [6] Spinel cobalt (II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation / T. Tatarchuk, A. Shyichuk, I. Trawczyńska [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – 2020. – Vol. 46. – N 17. – P. 27517–27530.
- [7] Zaichuk A. V. Blue-green ceramic pigments in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3$ based on granulated blast-furnace slag / A. V. Zaichuk, A. A. Amelina // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2018. – N 6. – P. 120–124.
- [8] Frolova L. Synthesis of pigments in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ by co-precipitation method / L. Frolova, A. Pivovarov, T. Butyrina // *Pigment & Resin Technology*. – 2017. – Vol. 46. – N 5. – P. 356–361.
- [9] Frolova L. The technology of obtaining complex anticorrosive pigments from zinc-containing waste water / L. Frolova, V. Shuvalov // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7. – N 2. – P. 1–5.
- [10] A new route for the preparation of CoAl_2O_4 nanoblu pigments with high uniformity and its optical properties / H. Gao, H. Yang, S. Wang [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – Vol. 86. – N 1 – P. 206–216.
- [11] Frolova L. Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel / L. Frolova, A. Pivovarov // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2016. – Vol. 10. – N 2. – P. 209–211.
- [12] Synthesizing lead white pigments by lead corrosion: New insights into the ancient manufacturing processes / V. Gonzalez, G. Wallez, T. Calligaro [et al.] // *Corrosion Science*. – 2019. – Vol. 146. – P. 10–17.
- [13] A new approach: Synthesis of cobalt aluminate nanoparticles using tamarind fruit extract / I. Mindru, D. Gingasu, L. Patron [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 2019. – Vol. 246. – P. 42–48.
- [14] Elakkiya V. Low-temperature synthesis of environment-friendly cool yellow pigment: Ce substituted SrMoO_4 / V. Elakkiya, S. Sumathi // *Materials Letters*. – 2020. –

Vol. 263. – P. 127246.

- [15] Sunlight-mediated lead and chromium release from commercial lead chromate pigments in aqueous phase / H. Gao, P. Wei, H. Liu [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2019. – Vol. 53. – N 9. – P. 4931–4939.
- [16] Disclosing the Binding Medium Effects and the Pigment Solubility in the (Photo) reduction Process of Chrome Yellows ($\text{PbCrO}_4/\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$) / L. Monico, L. Sorace, M. Cotte [et al.] // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – N 4. – P. 6607–6619.
- [17] Functional pigments from chromium (III) oxide nanoparticles / S. Sangeetha, R. Basha, K. J. Sreeram [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2012. – Vol. 94. – N 3. – P. 548–552.
- [18] Green Inorganic Pigment Production with Spinel Structure CoCr_2O_4 by Solution Combustion Synthesis / E. A. Chavarriaga-Miranda, A. A. Lopera-Sepúlveda, J. F. Montoya-Carvajal [et al.] // *Tecciencia*. – 2019. – Vol. 14. – N 26. – P. 37–42.
- [19] Cytotoxic and neoplastic transforming effects of industrial hexavalent chromium pigments in Syrian hamster embryo cells / Z. Elias, O. Poirot, H. Pezerat [et al.] // *Carcinogenesis*. – 1989. – Vol. 10. – N 11. – P. 2043–2052.
- [20] Turmeric means “yellow” in Bengali: Lead chromate pigments added to turmeric threaten public health across Bangladesh / J. E. Forsyth, S. Nurunnahar, S. S. Islam [et al.] // *Environmental Research*. – 2019. – Vol. 179. – P. 108722.
- [21] Ceramic tiles with black pigment made from stainless steel plant dust: Physical properties and long-term leaching behavior of heavy metals / R. Zhu, G. Ma, Y. Cai [et al.] // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2016. – Vol. 66. – N 4. – P. 402–411.
- [22] Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials / G. Costa, V. P. Della, M. J. Ribeiro [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 77. – N 1. – P. 137–144.
- [23] Synthesis and characterization of colourful aluminates based on nickel and zinc / T. C. de Sousa Santos, A. C. M. Almeida, D. do Rosario Pinheiro [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 815. – P. 152477.
- [24] Recent advances in infrared reflective inorganic pigments / S. Jose, D. Joshy, S. B. Narendranath, P. Periyat // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – Vol. 194. – P. 7–27.
- [25] Frolova L. A. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Spinel / L. A. Frolova, M. P. Derhachov // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12. – N 1. – P. 505.
- [26] Sekine I. Corrosion-protective properties of various ferrite paint films / I. Sekine, T. Kato // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1986. – Vol. 25. – N 1. – P. 7–10.
- [27] Veselý D. Properties of ferrites with nonisometric shape of particles in organic coatings / D. Veselý, P. Němec, A. Kalendová // *Physica Status Solidi (C)*. – 2011. – Vol. 8. – N 9. – P. 2665–2668.
- [28] Potency of ZnFe_2O_4 nanoparticles as corrosion inhibitor for stainless steel; the pigment extract study / S. Mahvidi, M. Gharagozlou, M. Mahdavian, S. Naghibi // *Materials Research*. – 2017. – Vol. 20. – N 6. – P. 1492–1502.
- [29] Ермилов П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Ленинград.: Химия, 1987. – 200 с.

References

- [1] Zhang, S., Jiang, W., Li, Y., Yang, X., Sun, P., Liu, F., Lu, G. (2019). Highly-sensitivity acetone sensors based on spinel-type oxide (NiFe_2O_4) through optimization of porous structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 291, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.090>
- [2] Zhou, T., Cao, S., Zhang, R., Tu, J., Fei, T., Zhanget, T. (2019). Effect of Cation Substitution on the Gas-Sensing Performances of Ternary Spinel MCo_2O_4 (M= Mn, Ni, and Zn) Multishelled Hollow Twin Spheres. *ACS applied materials & interfaces*, 11(31), 28023–28032. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07546>
- [3] Belyi, Y. I., Zaichuk, A. V. (2005). Ceramic pigments for producing black glazes. *Glass and Ceramics*, 62(9-10), 290–292. <https://doi.org/10.1007/s10717-005-0094-1>
- [4] Yan, J., Huang, J., Zhang, T., Tian, H., Yu, J., Zhang, L., Zhang, Y. (2019). Investigation of the microstructure, cation distribution and optical properties of nanoscale $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel pigments. *Ceramics International*, 45(11), 14073–14083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.106>
- [5] Aruchamy, K., Nagaraj, R., Manohara, H. M., Nidhi, M. R., Mondal, D., Ghosh, D., & Nataraj, S. K. (2020). One-step green route synthesis of spinel ZnMn_2O_4 nanoparticles decorated on MWCNTs as a novel electrode material for supercapacitor. *Materials Science and Engineering: B*, 252, 114481. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114481>
- [6] Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Trawczyńska, I., Yaremiy, I., Pędziwiatr, A. T., Kurzydło, P., Gargula, R. (2020). Spinel cobalt (II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*, 46(17), 27517–27530. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129414>
- [7] Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2018). Blue-green ceramic pigments in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3$ based on granulated blast-furnace slag. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, (6), 120–124. DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-120-124
- [8] Frolova, L., Pivovarov, A., Butyrina T. (2017). Synthesis of pigments in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*, 46(5), 356–361. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0073>
- [9] Frolova, L., Shuvalov, V. (2013). The technology of obtaining complex anticorrosive pigments from zinc-containing waste water. *Chemistry & Chemical Technology*, 7(2), 1–5.
- [10] Gao, H., Yang, H., Wang, S., Li, D., Wang, F., Fang, L., Yang, G. (2018). A new route for the preparation of CoAl_2O_4 nanoblue pigments with high uniformity and its optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 86(1), 206–216. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4609-y>
- [11] Frolova, L., Pivovarov, A. (2016). Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel. *Chemistry and Chemical Technology*, 10(2), 209–211.
- [12] Gonzalez, V., Wallez, G., Calligaro, T., Gourier, D., Menu, M. (2019). Synthesizing lead white pigments by lead corrosion: New insights into the ancient manufacturing processes. *Corrosion Science*, 146, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.033>
- [13] Mindru, I., Gingasu, D., Patron, L., Ianculescu, A., Surdu, V. A., Culita, D. C., Oprea, O. (2019). A new approach: Synthesis of cobalt aluminate nanoparticles

- using tamarind fruit extract. *Materials Science and Engineering: B*, 246, 42–48.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.031>
- [14] Elakkiya, V., Sumathi, S. (2020). Low-temperature synthesis of environment-friendly cool yellow pigment: Ce substituted SrMoO₄. *Materials Letters*, 263, 127246.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127246>
- [15] Gao, H., Wei, P., Liu, H., Long, M., Fu, H., & Qu, X. (2019). Sunlight-mediated lead and chromium release from commercial lead chromate pigments in aqueous phase. *Environmental science & technology*, 53(9), 4931–4939.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06839>
- [16] Monico, L., Sorace, L., Cotte, M., de Nolf, W., Janssens, K., Romani, A., & Miliani, C. (2019). Disclosing the Binding Medium Effects and the Pigment Solubility in the (Photo) reduction Process of Chrome Yellows (PbCrO₄/PbCr_{1-x}S_xO₄). *ACS Omega*, 4(4), 6607–6619.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03669>
- [17] Sangeetha, S., Basha, R., Sreeram, K. J., Sangilimuthu, S. N., & Nair, B. U. (2012). Functional pigments from chromium (III) oxide nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 94(3), 548–552.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.019>
- [18] Chavarriaga-Miranda, E. A., Lopera-Sepúlveda, A. A., Montoya-Carvajal, J. F., Villada-Gil, S., & Restrepo-Baena, O. J. (2019). Green Inorganic Pigment Production with Spinel Structure CoCr₂O₄ by Solution Combustion Synthesis. *Tecciencia*, 14(26), 37–42.
<http://dx.doi.org/10.18180/tecciencia.2019.26.5>
- [19] Elias, Z., Poirot, O., Pezerat, H., H. Suquet, Schneider, O., Danière, M.C., Terzetti, F., Baruthio, F., Fournier, M., Cavelier, C. (1989). Cytotoxic and neoplastic transforming effects of industrial hexavalent chromium pigments in Syrian hamster embryo cells. *Carcinogenesis*, 10(11), 2043–2052.
<https://doi.org/10.1093/carcin/10.11.2043>
- [20] Forsyth, J. E., Nurunnahar, S., Islam, S. S., Baker, M., Yeasmin, D., Islam, M. S., Luby, S. P. (2019). Turmeric means “yellow” in Bengali: Lead chromate pigments added to turmeric threaten public health across Bangladesh. *Environmental research*, 179, 108722.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108722>
- [21] Zhu, R., Ma, G., Cai, Y., Chen, Y., Yang, T., Duan, B., Xue, Z. (2016). Ceramic tiles with black pigment made from stainless steel plant dust: Physical properties and long-term leaching behavior of heavy metals. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66(4), 402–411.
<https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140096>
- [22] Costa, G., Della, V. P., Ribeiro, M. J., Oliveira, A. P. N., Monrós, G., & Labrincha, J. A. (2008). Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, 77(1), 137–144.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.006>
- [23] de Sousa Santos, T. C., Almeida, A. C. M., do Rosario Pinheiro, D., Costa, C. M. L., Estumano, D. C., da Paixão Ribeiro, N. F. (2020). Synthesis and characterization of colourful aluminates based on nickel and zinc. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152477.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152477>
- [24] Jose, S., Joshy, D., Narendranath, S. B., & Periyat, P. (2019). Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 194, 7–27. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.037>
- [25] Frolova, L. A., Derhachov, M. P. (2017). The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of Mn_xFe_{3-x}O₄ Spinel. *Nanoscale research letters*, 12(1), 505.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2268-5>
- [26] Sekine, I., Kato, T. (1986). Corrosion-protective properties of various ferrite paint films. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25(1), 7–10.
<https://doi.org/10.1021/i300021a002>
- [27] Veselý, D., Neměc, P., Kalendova, A. (2011). Properties of ferrites with nonisometric shape of particles in organic coatings. *Physica status solidi (c)*, 8(9), 2665–2668.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201084086>
- [28] Mahvidi, S., Gharagozlou, M., Mahdavian, M., & Naghibi, S. (2017). Potency of ZnFe₂O₄ nanoparticles as corrosion inhibitor for stainless steel; the pigment extract study. *Materials Research*, 20(6), 1492–1502.
[doi: http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0772](http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0772)
- [29] Ermilov, P.I., Indeykin E.A., Tolmachev I.A. (1987) [Pigmenty i pigmentirovannyie lakokrasochnyye materialyi]. L.: Himiya (in Russian).

Scientific journal
JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES
Vol. 28, Issue 2–3, 2020
(in Ukrainian, Russian and English languages)

Editor S. I. Okovytyy
Corrector K. A. Plyasovskaya
Computer makeup K. A. Plyasovskaya

Signed for publication .01.2021. Format 60 x 84¹/₈. Print Digital.

Conv. print. sh. 26.9. Circulation 50. Order №

State Certificate of Registration KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Address of publisher
72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

PD of Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010.
PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107.
State Certificate of Registration DK №6024 from 26.02.2018.