

№ 2

ISSN 2541-9811  
(online)

декабрь  
2024

*Российская академия наук*

Электронный журнал



# ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

*Российская академия наук*

*Электронный журнал*

# **ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

---

**Chemical Safety Science**

**Том 8 № 2 декабрь 2024**

Рецензируемый журнал основан в декабре  
2016 года. Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

## **ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, научный руководитель МЦАИ  
РАН, Москва, Россия

## **ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА**

Травин Сергей Олегович – доктор химических наук, профессор, ФИЦ ХФ  
РАН, Москва, Россия

## **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

Алонсо-Ванте Николас – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция  
(Nicolas Alonso-Vante)

Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий  
кафедрой химического факультета МГУ, Москва,  
Россия

Банеманн Детлеф В. – доктор химических наук, профессор факультета  
(Detlef W. Bahnemann) естествознания Ганноверского университета им.  
Лейбница. Ганновер, Германия

Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель  
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры  
«Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Кондратьев Владимир Борисович – доктор технических наук, генеральный директор,  
ГосНИИОХТ, Москва, Россия

Кнез Желько (Željko Knez)	– доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Тихомирова Елена Ивановна	– доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополье, Польша
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

## РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна	– ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Эпинатьев Игорь Даниилович	– редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Дюбанов Михаил Викторович	– секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:

119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-74-43;

E-mail: [info@chemsafety.ru](mailto:info@chemsafety.ru), сайт: <http://chemsafety.ru>

**Москва**

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Химическая безопасность. Том 8, № 2, декабрь 2024

## Обзор

- ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ КОСМИЧЕСКОГО ПОЛЕТА НА МАКРО- И  
МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ БАЛАНС У ЧЕЛОВЕКА  
*О.В. Протасова, Ю.Ф. Крупянский, И.А. Максимова, И.Б. Ушаков* 8

## Моделирование химических и экологических процессов

- МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ MgFON ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО ПИРОГИДРОЛИЗА ФТОРИДА  
МАГНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА МАГНИЯ И ФТОРОВОДОРОДА  
*А.В. Тверской, В.С. Тверской, М.К. Кылышканов, М.А. Подойников, К.А. Шестаков* 29

## Материалы с новыми функциональными свойствами

- ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА  
АЦЕТАТА МЕДИ(II) С (4-АМИНОБЕНЗО-15-КРАУН-5)-4-  
ПИРИДИНКАРБОКСАЛЬМИНОМ  
*А.В. Дробышев, Н.Ю. Садовская, В.Н. Глушко, Е.И. Кожухова, С.К. Белусь,  
В.М. Ретивов* 40

- МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ  
СОЕДИНЕНИЙ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ РЕАГЕНТОВ  
ОРГАНИЗОВАННЫМИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫМИ СИСТЕМАМИ  
*И.А. Белоусова, А.А. Котенко, Т.С. Гайдаш, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов* 57

- ВЛИЯНИЕ СВЕРХНИЗКОГО СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА В КОМПОЗИТАХ НА  
ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ИХ  
ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНЫЕ И ТРИБООКСИДЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
*И.В. Плетнева, А.С. Заболотнов, С.С. Гостев, В.Г. Крашенинников* 69

- СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА И СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ И  
ПЛАТИНЫ С Р(III)-ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ  
*Е.В. Гусева, Е.В. Фесик* 78

- СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ДИФЕНИЛФОСФИНСОДЕРЖАЩЕГО ПЕРОКСОДИХЛОРОКОМПЛЕКСА RH(III),  
КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
*Е. В. Гусева, Е. В. Фесик* 111

## Источники химической опасности. Опасные химические вещества

- ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА СПИРТОВО-ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ТРОЙНОЙ  
СИСТЕМЫ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ГИДРОХИНОН – ПИРИДИН  
*Л.В. Петров, Б.Л. Психа, В.М. Соляников* 128

## Технологии ликвидации источников химической опасности

- BYPRODUCT ANALYSIS FROM GAMMA RADIOLYSIS OF  
1,2,4-TRICHLOROBENZENE IN BENZENE  
*Samir Karimov, Elshad Abdullayev, Muslum Gurbanov* 140

---

---

**Утилизация и биодegradация отходов**

РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ НАКОПЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКОЙ ЗОЛЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ИХ СЖИГАНИИ.

ОБЗОР

*Р.А. Исмаилова, Э.Н. Алиев, С.А. Герайбейли*

154

**Наноразмерные объекты и наноматериалы**

ЛОКАЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

*М.В. Гришин, А.К. Гатин, Н.В. Дохликова, С.А. Озерин, С.Ю. Сарвадий, В.Г. Слуцкий, В.А. Харитонов*

181

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НАНЕСЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ ГРАФИТА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

*Е.И. Руденко, Н.В. Дохликова, А.К. Гатин, М.В. Гришин*

191

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НАНОЧАСТИЦАХ ЗОЛОТА И МЕДИ, НАНЕСЕННЫХ НА ГРАФИТ

*Е.И. Руденко, Н.В. Дохликова, А.К. Гатин, С.А. Озерин, М. В. Гришин*

206

**Оценка и моделирование риска химической опасности**

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ И ОСТАТОЧНАЯ КИСЛОТНОСТЬ (ЩЕЛОЧНОСТЬ) В ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

*Д.С. Валуйев*

220

**Импортозамещение в области химических и биологических технологий**

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА ПРЯМЫМ ХЛОРИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА. ОБЗОР

*Н.Ю. Ковалева, К.А. Шиянова, О.В. Шаповалова, Ю.А. Трегер*

235

---

---

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

# CONTENTS

---

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 8, Issue 2, December 2024

## Review

- THE INFLUENCE OF SPACE FLIGHT FACTORS ON MACRO- AND MICROELEMENT BALANCE IN HUMANS  
*Olga V. Protasova<sup>1</sup>, Yuri F. Krupyanski<sup>1</sup>, Irina A. Maximova<sup>1</sup>, and Igor B. Ushakov* 8

## Simulation of chemical and ecological processes

- MODELING OF EQUILIBRIUM STATES OF THE THERMODYNAMIC MgFOH SYSTEM FOR PLASMA PYROHYDROLYSIS OF MAGNESIUM FLUORIDE TO PRODUCE MAGNESIUM OXIDE AND HYDROGEN FLUORIDE  
*Tverskoi A.V., Tverskoi V.S., Kylyshkanov M.K., Podoinikov M.A., and Shestakov K.A.* 29

## Materials with new functional properties

- EVALUATION OF THE STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE COMPLEX OF COPPER (II) ACETATE WITH (4-AMINOBENZO-15-CROWN-5)-4-PYRIDINECARBOXALIMINE  
*Aleksey V. Drobyshev, Natalia Yu. Sadovskaya, Valentina N. Glushko, and Evgenia I. Kozhukhova, Svetlana K. Belus, Vasiliy M. Retivov* 40

- MICELLAR CATALYSIS OF ALKALINE HYDROLYSIS OF ACYL-CONTAINING COMPOUNDS AND THE EFFECTIVENESS OF SOLUBILIZATION OF REAGENTS BY ORGANIZED MICROHETEROGENIC SYSTEMS  
*Irina A. Belousova, Alla A. Kotenko, Tatiana S. Gaidash, Tatiana M. Prokopieva, and Vasilii A. Mikhailov* 57

- EFFECT OF ULTRA-LOW CONTENT OF GRAPHENE FILLER ON THE THERMOOXIDATIVE AND TRIBOOXIDATIVE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE  
*Inna V. Pletneva, Alexandr S. Zabolotnov, Sergey S. Gostev, and Vadim G. Krashennnikov* 69

- COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF RHODIUM AND PLATINUM COMPOUNDS WITH P(III)-DERIVATIVES OF CALIX[4]RESORCINS  
*Elena V. Guseva, and Elena V. Fesik* 78

- STRUCTURAL FEATURES OF SUPRAMOLECULAR DIPHENYLPHOSPHINE-CONTAINING PEROXODICHLORO COMPLEX Rh(III) AS A DETERMINING FACTOR OF CATALYTIC ACTIVITY  
*Elena V. Guseva, and Elena V. Fesik* 111

## Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

- OXYGEN ABSORPTION BY ALCOHOL-AQUEOUS SOLUTIONS OF THE TERNARY STYRENE EPOXIDE – HYDROQUINONE – PYRIDINE SYSTEM  
*Lev V. Petrov, Boris L. Psikha, and Vyacheslav M. Solyanikov* 128

## Technologies for elimination of chemical hazards

- BYPRODUCT ANALYSIS FROM GAMMA RADIOLYSIS OF 1,2,4-TRICHLOROBENZENE IN BENZENE  
*Samir Karimov, Elshad Abdullayev, and Muslum Gurbanov* 140

---

---

**Utilization and biodegradation of wastes**

SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF SOLID MUNICIPAL WASTE  
ACCUMULATION BY RECYCLING ASH GENERATED DURING THEIR  
COMBUSTION – A REVIEW

*Rugiya A. Ismailova, Elshan N. Aliyev, and Samira A. Garaybeyli* 154

**Nanoscale objects and nanomaterials**

LOCAL PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES

*Maxim V. Grishin, Andrey K. Gatin, Nadezhda V. Dokhlikova, Sergey A. Ozerin, and  
Vladislav G. Slutskii* 181

DFT MODELING OF HYDROGEN ADSORPTION ON NICKEL, PLATINUM AND  
PALLADIUM NANOPARTICLES DEPOSITED ON GRAPHITE SUBSTRATES

*Ekaterina I. Rudenko, Nadezhda V. Dokhlikova, Andrei K. Gatin, and Maxim. V. Grishin* 191

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF HYDROGEN ADSORPTION ON GOLD  
AND COPPER NANOPARTICLES DEPOSITED ON A GRAPHITE SUBSTRATE

*Ekaterina I. Rudenko, Nadezhda V. Dokhliova, Andrei K. Gatin, Sergei A. Ozerin, and  
Maxim V. Grishin* 206

**Chemical hazard assessment and risk modeling**

RESIDUAL ACIDITY (ALKALINITY) AND pH IN TOXICOLOGICAL EVALUTION  
OF CHEMICAL PRODUCTS: PROBLEMS AND SOLUTIONS

*Dzmitry S. Valuyeu* 220

**Import substitution in the field of chemical and biological technologies**

REGULARITIES OF THE PROCESS OF PRODUCING PARADICHLOROBENZENE  
BY DIRECT CHLORINATION OF THE BENZENE RING. REVIEW

*N.Yu. Kovaleva, K.A. Shiyanova, O.V. Shapovalova, and Yu.A. Treger* 235

---

---

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,  
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



Обзор

УДК 613.693+614.876

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27001

**Влияние факторов космического полета на макро- и микроэлементный баланс у человека**

*О. В. Протасова<sup>1</sup>, Ю. Ф. Крупянский<sup>1</sup>, И. А. Максимова<sup>1</sup>, И. Б. Ушаков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [Protasova@photonics.ru](mailto:Protasova@photonics.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение государственный научный центр Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 27.06.2024 г.; после доработки: 29.10.2024 г.; принята в печать: 30.10.2024 г.

**Аннотация** – Обзорная статья посвящена изучению макро- и микроэлементного баланса в биологических субстратах с точки зрения химической и радиационной безопасности космических полетов.

*Ключевые слова:* макро- и микроэлементы, безопасность космических полетов

Review

UDC 613.693+614.876

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27001

**The influence of space flight factors on macro- and microelement balance in humans**

*Olga V. Protasova<sup>1</sup>, Yuri F. Krupyanskiy<sup>1</sup>, Irina A. Maximova<sup>1</sup>, and Igor B. Ushakov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [Protasova@photonics.ru](mailto:Protasova@photonics.ru)

<sup>2</sup>State research center Burnasyan Federal medical biophysical center of Federal medical biological agency, Moscow, Russia

Received: June 27, 2024; Revised: October 29, 2024; Accepted: October 30, 2024

**Abstract** – The review article is devoted to the study of macro- and microelement balance in biological substrates from the point chemical and radiation safety of space flights. The review article is devoted to the study of macro- and microelement balance in biological substrates of chemical and radiation safety of space flights.

*Keywords:* macro- and microelements, space flight safety.

## ВВЕДЕНИЕ

Решение фундаментальных и прикладных проблем орбитальных и межпланетных полетов требует изучения механизмов адаптации организма человека к воздействию факторов космического полета; разработки методов и средств их медико-биологического обеспечения [1].

В данном обзоре рассмотрена проблема дисбаланса макро- и микроэлементов, как фактора многих физико-химических основ равновесия биологических систем.

В настоящее время изучение причин изменений макро- и микроэлементного баланса является неотъемлемой частью космической физиологии и медицины. Сведения об изменении баланса большинства неорганических ионов в условиях космического полета недостаточны и малодоступны для практической медицины. Мало изучены физиологические функции цинка, магния, фосфора, меди, железа по сравнению с кальцием, натрием, калием. Существуют ограниченные сведения о физиологической значимости лития, селена, стабильного стронция, марганца, кобальта. Не определены четкие референтные значения для биологических жидкостей и тканей таких микроэлементов как литий, селен, марганец, стронций.

Особенность применения методов рентгено-флуоресцентного анализа и атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной аргоновой плазмой, а также классификация макро- и микроэлементов по степени их изученности в физиологии и биохимии представлена в аналитической работе [2]. Автор считает, что применение метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой для исследования неорганических ионов в сыворотке крови более предпочтительно, в связи с точностью и воспроизводимостью результатов [2].

Совершенствование системы медико-биологического обеспечения модельных экспериментов для последующего ее применения в космических полетах предполагает детальное изучение обмена, циркуляции, депонирования неорганических ионов в организме.

Исследование роли неорганических ионов в биологических средах, включают в себя разделы, изучающие основные фундаментальные физико-химические процессы:

- окислительно-восстановительные реакции;
- каталитическую активность медьсодержащих оксидаз;
- исследование функций ферредоксина и других железосерусодержащих белков;
- исследование порфириновых соединений и их лигандов (гемоглобин, миоглобин, цитохром, каталаза, пероксидаза, корриноиды);
- взаимодействие ионов металлов с нуклеиновыми кислотами, аминокислотами и пептидами;
- реакции лигандов, обусловленные координацией с металлом;

Изучение макро- и микроэлементного баланса приобретает все более очевидное значение для одной из самых перспективных дисциплин современной биологической науки молекулярной медицины. К достижениям

молекулярной медицины относятся разработка концепции апоптоза, клеточные и генно-инженерные технологии, расшифровка генома человека, теория ангиогенеза. В биохимических механизмах апоптозоспецифической фрагментации ДНК участвуют кальций/магний зависимые эндонуклеазы. В последовательности сложного процесса ангиогенеза участвуют многие биологически активные молекулы, в том числе матриксные металлопротеиназы [3, 4].

Основной задачей множества проводимых ранее исследований в условиях измененной гравитации, было решение проблемы регуляции кальциевого гомеостаза в организме. Проблема нарушений метаболизма кальция в условиях невесомости была сформулирована одной из первых, получила подтверждение с началом медико-биологических исследований в космических полетах и в течение многих лет интенсивно разрабатывалась. В настоящее время существует значительный объем исследований кальциевого обмена у человека, как в условиях космического полета, так и в наземных модельных экспериментах [5–12].

Результаты, полученные, как в модельных исследованиях, так и в условиях космического полета свидетельствуют об одинаковой направленности и похожей интенсивности его изменений [5].

В условиях модельного эксперимента в рамках проекта «Марс-500», входящего в состав Федеральной космической программы под эгидой Роскосмоса и Российской академии наук, исследования, проведенные в Институте химической физики РАН, позволили получить новые данные о состоянии обмена неорганических ионов.

Методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной аргоновой плазмой (AES-ICP) исследовано содержание Al, As, Ag, Li, B, Ba, Bi, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Mo, P, Zn, Se, Tl, Pb, Sr, S, Si, Hg, V, Ti, Ge, Sc в сыворотке крови и суточной моче. Содержание макро- и микроэлементов измеряли на спектрохимическом анализаторе «Spectro-Ciros<sup>CCD</sup>» (Германия). Для калибровочных растворов использовали стандартные растворы ионов металлов для AES-ICP фирмы «Merck». Для исследования содержания ионизированных форм ионов в сыворотке крови, выделялась ее ультрафильтруемая фракция с отсечением по молекулярной массе 10кДа. Получена с применением концентраторов «Centricon -10» фирмы «Amicon» (USA). Обзор опубликованных результатов представлен в разделах ниже. Данные по исследованию Mg, P, Sr, Li, Cu, Fe, предоставленные в обзоре известны только для условий модельного эксперимента.

## Макроэлементы

### *Кальций*

Показано, что в условиях продолжительных космических полетов (от 30 до 438 суток в период с 1978 по 1998 г.) у космонавтов увеличивалось содержание общего кальция в сыворотке крови в основном за счет его ионизированной фракции. Выявлено снижение кишечной абсорбции кальция и

его экскреции через желудочно-кишечный тракт, а также увеличение выведения почками. Как почечная, так и кишечная экскреции кальция не нормализовались через 3,5–4,5 месяца после завершения полета. Математическое моделирование на основе полученных результатов позволило сделать заключение об усилении резорбтивных процессов в костной ткани, что подтверждается результатами биохимических исследований, в том числе эндокринных маркеров [7].

Обстоятельный анализ изменений кальциевого гомеостаза и водно-солевого обмена у человека в условиях измененной гравитации представлен в монографии А.И. Григорьева с соавторами [5].

Наибольшая часть исследований макро- и микроэлементного обмена у космонавтов относится к исследованию изменений баланса кальция, как важнейшему маркеру состояния костной ткани. Показано, что в условиях космического полета и модельных наземных экспериментов количество кальция, находящегося в неионнообменной форме в костном депо, уменьшается. Снижается и способность буферных систем тканей и крови его удерживать [11].

В модельных экспериментах, по сравнению с реальными условиями космического полета, сдвиг кальциевого гомеостаза менее выражен. Уровень кальция при гипокинезии начинает увеличиваться только после 3-хмесячного воздействия [5].

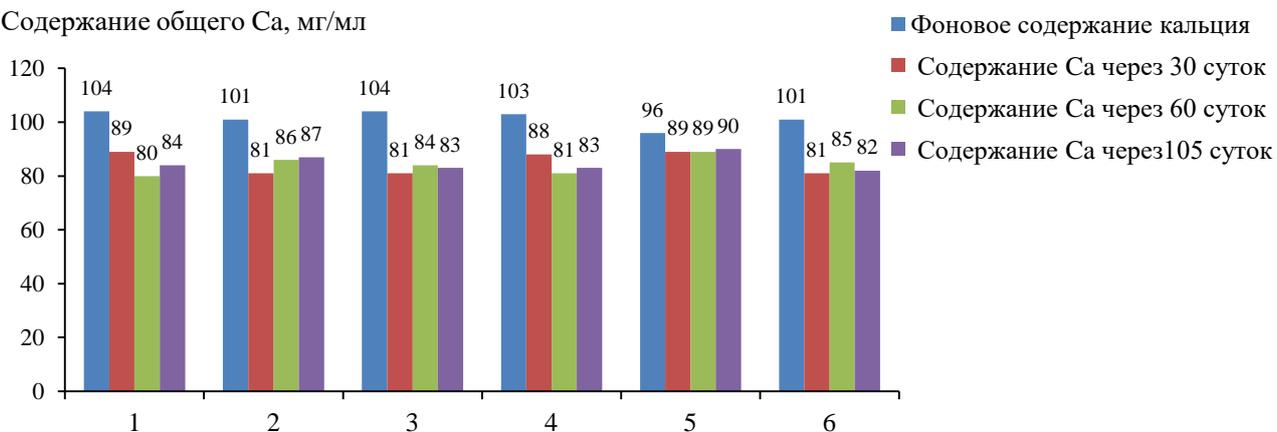
Отрицательный баланс кальция после космических полетов остается одной из самых актуальных проблем обеспечения безопасности космонавтов.

Несмотря на значительный объем исследований, проблема кальциевого гомеостаза в условиях измененной гравитации остается нерешенной. Существует необходимость использования комплекса методов изучения, включающих методы определения кальция в биологических жидкостях и тканях с одновременным определением биохимических показателей, влияющих на кальциевый обмен. Показана необходимость учитывать индивидуальные особенности метаболизма кальция и систем его регуляции. В модельных экспериментах, наряду с исследованием биохимических параметров проведена биопсия костной ткани с последующим исследованием полученных образцов гистоморфометрическими, гистологическими и физико-химическими методами [12, 13]. Внеклеточный пул кальция в течение суток обновляется более 30 раз, проходя через почки, кишечник и кости [14]. Изменение любого из этих потоков, даже незначительное, оказывает существенное влияние на содержание кальция во внеклеточной жидкости, включая сыворотку крови. Баланс кальция связан однонаправленными и антагонистическими отношениями с другими макро- и микроэлементами (Mg, P, Sr).

Показано, что дисбаланс в системе кальциево-фосфорного обмена в условиях модельного эксперимента «Марс-500» является срочной реакцией на условия эксперимента. В результате проведенных исследований выявлено два типа обмена кальция [15]. В одном случае происходит снижение содержания общего кальция в сыворотке крови по сравнению с фоновыми значениями за счет его физиологически активной ультрафильтруемой, т.е. ионизированной

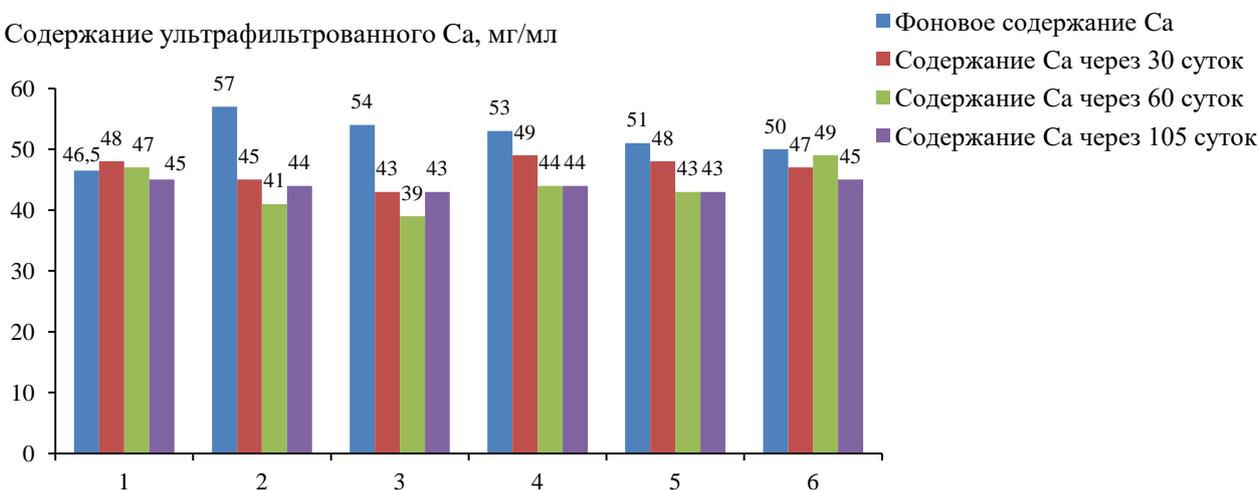
фракции через 30 суток исследования и остается на таком уровне или незначительно продолжает снижаться на всех последующих сроках исследования (рис.1 а, б). Выведение кальция с суточной мочой при таком типе обмена увеличивается через 30 суток исследования и снижается в последующие этапы по сравнению с фоновыми показателями. В другом случае особенности баланса кальция отмечены в образцах, когда при снижении содержания общего кальция в сыворотке крови уровень физиологически активного ультрафильтруемого кальция практически не изменяется, а выделение кальция с суточной мочой значительно сокращается по сравнению с фоновыми значениями на всех этапах исследования (рис. 2). Диаграммы построены по данным, приведенным в [15].

Содержание общего Са, мг/мл



(а)

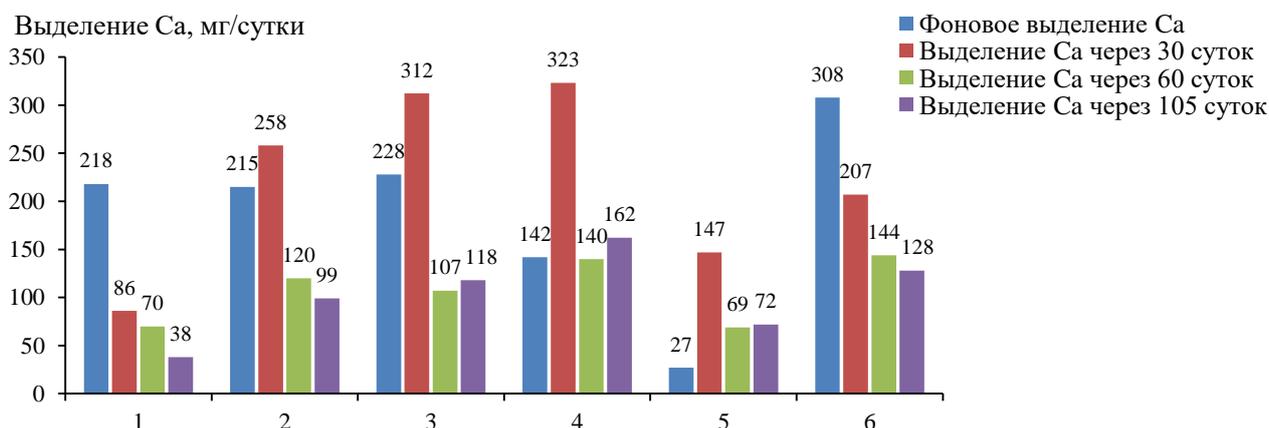
Содержание ультрафильтрованного Са, мг/мл



(б)

**Рис. 1.** Изменение содержания общего кальция (а) и ультрафильтруемого кальция (б) в сыворотке крови мкг/мл во время модельного эксперимента «Марс-500» в зависимости от времени изоляции (30, 60 и 105 суток). 1–6 номера образцов сыворотки крови. [15].

**Fig. 1.** Change in blood serum total calcium (a) and ultrafiltered calcium (б) content depending on the isolation time (30, 60 and 105 days),  $\mu\text{g/ml}$  [15].



**Рис. 2.** Изменение выделения кальция с суточной мочой во время модельного эксперимента «Марс-500» в зависимости от времени изоляции (30, 60 и 105 суток), мг/сутки. 1–6 номера образцов суточной мочи. [15].

**Fig. 2.** Changes in calcium excretion with daily urine during the model experiment “Mars-500” depending on the isolation time (30, 60 and 105 days), mg/day [15].

### Фосфор

Содержание неорганического фосфора в сыворотке крови через 30 суток модельного эксперимента увеличено во всех исследованных образцах по сравнению с фоновыми показателями (табл.1) [15].

**Таблица 1.** Содержание общего и неорганического фосфора в сыворотке крови в условиях модельного эксперимента «Марс-105» [15].

**Table 1.** Content of total and inorganic phosphorus in blood serum under the conditions of the model experiment “Mars-105” [15].

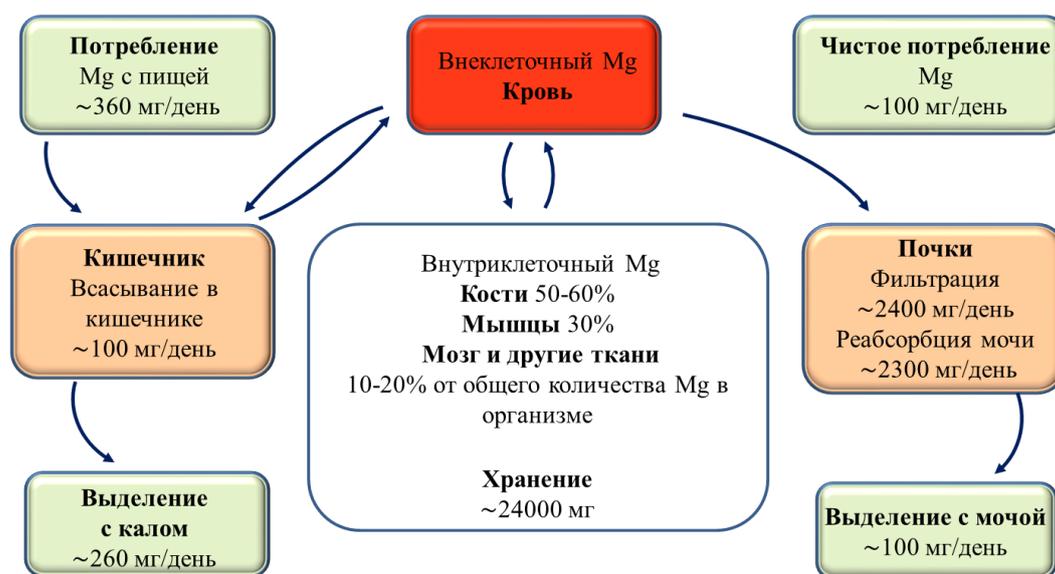
Номера образцов сыворотки крови	Содержание общего P, мкг/мл				Содержание неорганического P, мкг/мл			
	Сроки исследования				Сроки исследования			
	фон	30 суток	60 суток	105 суток	фон	30 суток	60 суток	105 суток
1	116,9	130,1	129,9	130,7	41,7	43,5	40,7	34,2
2	111,2	123,0	126,3	125,7	35,6	49,5	38,2	36,1
3	106,2	114,0	123,3	107,1	32,7	41,3	51,1	36,1
4	112,5	111,0	110,5	110,0	38,9	43,1	31,1	33,7
5	95,6	114,0	141,5	137,1	31,5	43,5	48,6	39,4
6	111,7	99,9	104,8	112,1	34,1	43,2	42,5	36,2

Содержание фосфора в моче было повышено через 30 суток в одном образце (1604 мг/сутки). В остальных образцах оставалось в пределах физиологической нормы (399,9–1302 мг/сутки) [15].

### Магний

Для включения кальция в костную ткань требуется поддержание нормального уровня магния [16]. Показано увеличение абсорбции  $Ca^{2+}$  и уровня остеокальцина в крови в ответ на магниевую диету [17]. В эпидемиологических исследованиях была показана положительная связь между уровнем

магнезиемии и плотностью костей [18, 16]. Ионорегулирующая функция почек выполняет основную роль в поддержании гомеостаза магния, при дефиците поступления магния почки реабсорбируют и задерживают магний и выводят при его избыточном поступлении. Известно, что стрессовые реакции вызывают дисбаланс магния в организме [19, 20]. Показано, что реакцией на острый стресс является повышение экскреции магния с мочой [21, 22, 23]. Схема всасывания, распределения, реабсорбции, депонирования и экскреции магния представлена на рис. 3 [24].



**Рис. 3.** Гомеостаз магния. Цифры взяты из [24].

**Fig. 3.** Magnesium homeostasis. Data taken from [24].

Стресс и недостаточность магния, зависимые процессы. При достаточном поступлении магния негативные процессы, вызванные действием катехоламинов, удается снизить. При этом повышается устойчивость к стрессу [25]. Исследования, проведенные на добровольцах из числа военнослужащих, свидетельствуют о том, что длительное эмоциональное напряжение (на протяжении нескольких месяцев, лет) такие как боевые действия, дежурства и т.д. приводит к значительному снижению уровня ионизированного и общего магния в плазме и увеличению интенсивности свободно-радикальных процессов [26]. Регуляция магниевых гомеостаза на клеточном и организменном уровне осуществляется с помощью белков подсемейства TRP (transient receptor potential) – TRPM6 и TRPM7 [27, 28]. Белки TRPM 6/7 ответственны за возникновение дефицита магния, вызванного стрессом [29]. Острый стресс вызывает снижение активности TRPM6; это приводит к снижению реабсорбции магния в почках и гипермагнизурии, а также замедлению всасывания магния в ЖКТ [30, 31].

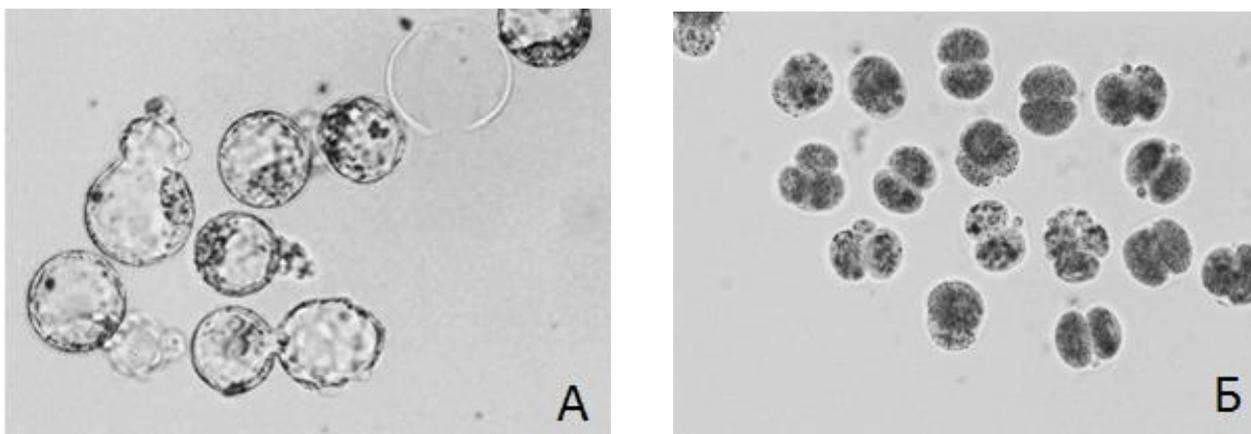
Исследования содержания магния в сыворотке крови, ее ультрафильтрате и суточной моче выявили дисбаланс элемента [32]. Показано, что снижение содержания магния в сыворотке крови происходит за счет его физиологически активной ионизированной фракции [32]. Регистрация повышенного выделения

магния с суточной мочой рассматривалась как феномен гипермагниевой мочи и показатель стресса [32].

Исследование сыворотки крови испытуемого с феноменом гипермагниевой мочи (проба 2) выявило присутствие морфопатогенных, цито- и генотоксических эффектов [33]. Оценку цито- и генотоксических факторов в пробах крови участников эксперимента проводили, используя несколько тестов: микроядерный тест на лимфоцитах периферической крови, культивируемых в условиях цитокинетического блока и метод геле-электрофореза изолированных лимфоцитов («DNA-comet assay») в щелочном и нейтральном вариантах [33]. Анализ развития доимплантационных эмбрионов, культивируемых в сыворотках крови испытуемых проведен с помощью тест-системы, разработанной и апробированной авторами [33] в научно-исследовательском институте гигиены, профпатологии и экологии человека, Федерального медико-биологического агентства России.

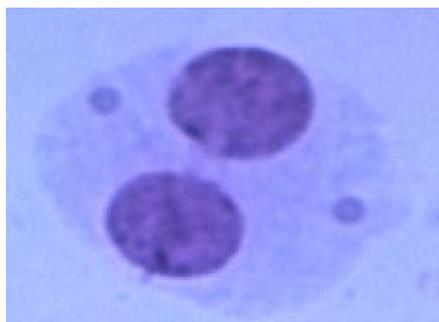
Выявляемые эффекты, обусловлены появлением в крови человека патогенных факторов (токсические концентрации химических веществ, продукты их биотрансформации, продукты деструкции клеток, свободные радикалы, аномальные уровни ферментов, гормонов и т. п.) [33]. Хронический стресс сопровождается дисбалансом магния [32] и появлением в крови человека таких факторов, как, аномальный уровень гормонов.

При культивировании в сыворотке крови (проба 2) ранних (до- и постимплантационных стадий развития) эмбрионов млекопитающих отмечен абсолютный летальный эффект, в культуре лимфоцитов периферической крови, выявлены генотоксические эффекты в виде индукции одно- и двунитевых разрывов ДНК [33] (рис. 4, 5, 6).



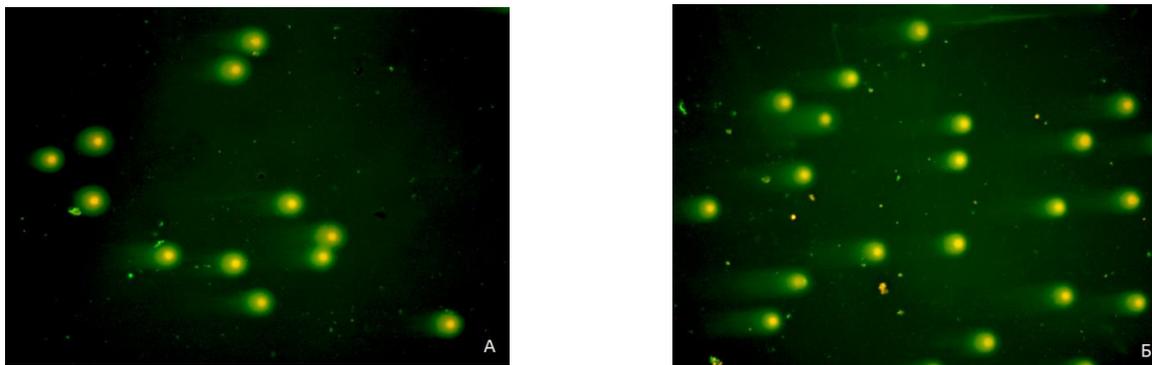
**Рис. 4.** Культивирование доимплантационных эмбрионов в течение 72 часов. А — донорская кровь (контроль) - часть сформированных бластоцист находится в процессе хетчинга; Б - проба крови №2 - 100% летальный эффект, остановка эмбрионов в развитии на стадии 2–3 бластомеров.

**Fig. 4.** Cultivation of preimplantation embryos for 72 hours. A - donor blood (control) - some of the formed blastocysts are in the process of hatching; B - blood sample No. 2 - 100% lethal effect, embryos stop developing at the stage of 2-3 blastomeres..



**Рис. 5.** Микроядра в двуядерном лимфоците через 72 ч культивирования. Окраска по Романовскому — Гимзе, увеличение  $\times 100$ .

**Fig. 5.** Micronuclei in a binuclear lymphocyte after 72 hours of cultivation. Blood sample No. 6. Romanovsky-Giemsa staining, magnification  $\times 100$ .



**Рис. 6.** Гель-электрофорез лимфоцитов крови в нейтральных условиях (двунитевые разрывы ДНК). А — лимфоциты крови доноров; Б — лимфоциты крови пробы № 2. [33].

**Fig. 6.** Gel electrophoresis of blood lymphocytes under neutral conditions (double-strand DNA breaks). A – lymphocytes from donor blood; B – lymphocytes from blood sample No. 2. [33].

В обеспечении безопасности космических полетов сбалансированный уровень магния в организме является необходимым условием, не только при решении проблемы регуляции кальциевого гомеостаза, но и для повышения стрессоустойчивости (32).

Таким образом, биологическую роль магния трудно переоценить, его участие в энергетическом метаболизме, транскрипции ДНК, стабильности РНК-белкового синтеза, активации ферментативных процессов, адгезии и миграции клеток вот далеко неполный спектр влияния магния на физиологию человека. В 1994 году Всемирная Организация Здравоохранения определила дефицит магния как нозологию, имеющую собственный код по международной классификации болезней (МКБ-10). Профилактический прием магния становится правилом при повышенной физической, эмоциональной и психической нагрузке, например, в категории топ менеджеров [34].

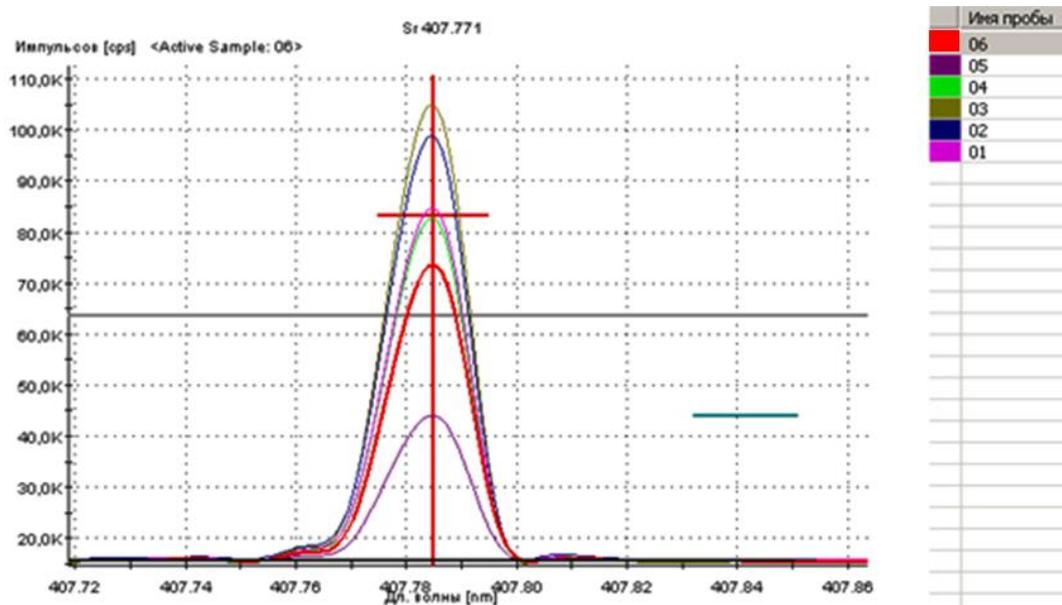
## Микроэлементы

### Стронций

Актуальность исследования баланса стабильного стронция в условиях космического полета основана, прежде всего, на сопряженности его

метаболизма с обменом кальция. Стронций по химическим свойствам очень сходен с кальцием, обладает большей химической активностью, способен замещать кальций в тканях, вытесняя последний из депо и даже блокировать кальциевые каналы [35]. Способность стронция нарушать нормальную кальцификацию кости приводит к остеодистрофиям даже при достаточной обеспеченности витамином D. Стронций оказывает влияние на процессы костеобразования, активность ферментов: каталазы, карбоангидразы и щелочной фосфатазы. Содержится в организме во всех тканях и жидкостях – в костной ткани, замещая кальций, значительно меньше – в почках, печени, головном мозге [36]. Имеются сведения, указывающие на одинаковый механизм накопления радиоактивного стронция и стабильного стронция в организме человека [37].

Установлено, что в условиях модельного эксперимента «Марс-105» и «Марс-500» в образцах сыворотки крови, мочи и волосах космонавтов содержание стабильного стронция регистрировалось в пределах референтных значений на всех этапах эксперимента [38]. Поскольку, основная часть абсорбированного элемента выводится почками, предложено считать биологическим индикатором избыточного поступления стронция его уровень выведения с суточной мочой [38]. Установлена высокая точность определения стронция в биологических субстратах методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной аргоновой плазмой (рис.7) [38].



**Рис.7** .Пики интенсивности излучения стронция в суточной моче испытуемых модельного эксперимента «Марс-500». Выбрана наиболее чувствительная линия в атомном спектре с длиной волны 407,771 нм. [38].

**Fig.7** . Peak intensity of strontium radiation in daily urine of test subjects of the model experiment “Mars-500”. The most sensitive line in the atomic spectrum with a wavelength of 407.771 nm was selected. [38].

### Литий

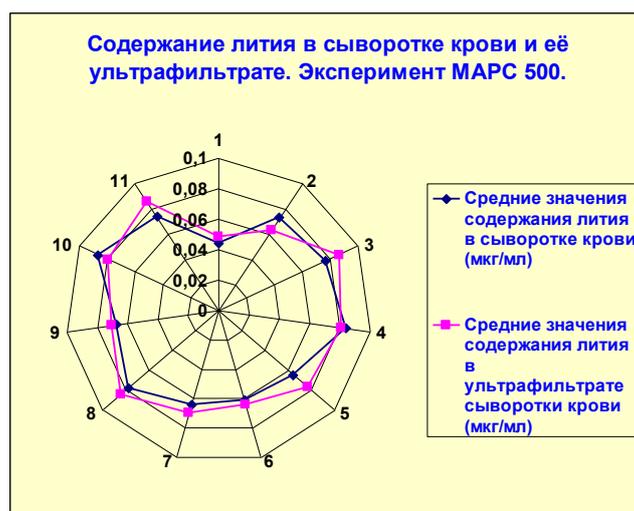
Практически не исследовано действие лития на минеральную плотность костной ткани в условиях измененной гравитации. Известно, что костная ткань

является местом активного взаимодействия лития с ее другими минеральными компонентами - магнием, кальцием [39]. Костная ткань один из органов - мишеней лития, концентрация которого, при длительном воздействии оказывается более высокой, чем в других органах [40]. Практически весь поступивший литий полностью абсорбируется из желудочно-кишечного тракта. Гематоэнцефалический барьер проницаем для лития. Литий обнаруживается в ликворе, цельной крови, сыворотке крови, лимфоузлах, легких, печени, мышцах, мозге, кишечнике, надпочечниках, костях и других тканях. Биологический механизм действия литий-ионов окончательно не выяснен. Предполагается, что он изменяет внутриклеточные взаимосвязи и действует на многие ферменты, в том числе на те, что участвуют в гликолизе [41].

Известно, что участие лития в активации белка CREB (cAMP response element-binding protein) в значительной степени повышает клеточную выживаемость [42, 43].

В условиях модельных экспериментов «Марс-105» и «Марс-500» выявлено, что содержание лития в сыворотке крови равнозначно содержанию ультрафильтруемого лития (порог отсечения по молекулярной массе 10 кДа) во всех исследованных образцах и на всех сроках исследования. Следовательно, модельные условия космического полета не влияют на форму лития в сыворотке крови, то есть на всех этапах исследования литий остается в ионизированном состоянии (рис. 8) [38]. Выделение лития с суточной мочой во всех исследованных образцах определялось в интервале референтных (до 100 мкг/сутки) значений [38].

В проведенном исследовании удалось определить, что регистрация лития в сыворотке крови и моче, методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной аргоновой плазмой позволяет проводить точный мониторинг элемента [38].



**Рис.8** .Содержание лития в сыворотке крови и ее ультрафильтрате. Сроки исследования 1-фон; 2-30; 3-90; 4-150; 5-206; 6-300; 7-328; 8-390; 9-450; 10-510 суток эксперимента, 11-14 суток после эксперимента.

**Fig.8** .Lithium content in blood serum and its ultrafiltrate. Study periods: 1-background; 2-30; 3-90; 4-150; 5-206; 6-300; 7-328; 8-390; 9-450; 10-510 days of the experiment, 11-14 days after the experiment.

### *Медь*

Уровни сывороточной меди и церулоплазмина (измеряется как белок или как активность оксидазы) это самые распространенные биомаркеры статуса меди. Медь включается в молекулу церулоплазмина на стадии его биосинтеза в печени и остается прочно связанной с белком во всех его функциях. Церулоплазмин не обладает способностью обратимо диссоциировать ионы меди в сыворотке крови [44]. Уровень меди в сыворотке крови пропорционален величине церулоплазмина. При определении содержания меди в сыворотке крови, необходимо учитывать возможность присутствия ее ультрафильтруемой фракции, то есть «лабильной» меди. Увеличение уровня такой формы меди возможно при истощении синтеза церулоплазмина и последующем ее депонировании в мозге, печени и почках.

В модельном эксперименте «Марс-500» содержание меди исследовалось в сыворотке крови и её ультрафильтрате [45]. Использовались концентраторы с порогом отсечения по молекулярной массе 10 кДа, чтобы исключить не только количество меди, связанной с церулоплазмином и альбумином, но выявить ионизированную форму меди. Количество меди не связанной с белками сыворотки крови было постоянным на всех этапах эксперимента и составляло 3–5% от общего количества сывороточной меди. При исследовании сыворотки крови испытуемых в условиях экспериментов «Марс-105» и «Марс-500» не выявлено дисбаланса содержания меди. Из полученных результатов следует, что показатели сывороточной меди, на всех сроках исследования входят в интервалы нормальных физиологических значений (табл. 2) [45]. Референтные величины для мужчин 0,693–1,39 мкг/мл.

**Таблица 2.** Содержание меди в сыворотке крови испытуемых модельных экспериментов «Марс-105» и «Марс-500» [45].

**Table 2.** Copper content in the blood serum of subjects of the model experiments “Mars-105” and “Mars-500” [45].

«Марс-105»		«Марс-500»	
Сроки исследования	Содержание Cu в сыворотке крови, мкг/мл, (M±m)	Сроки исследования	Содержание Cu в сыворотке крови, мкг/мл, (M±m)
фон	1,19±0,28	фон	1,12±0,24
30 суток	0,97±0,12	30 суток	1,07±0,12
60 суток	0,85±0,1	90 суток	0,88±0,12
105 суток	0,79±0,09	150 суток	1,18±0,2
-	-	206 суток	0,99±0,14
-	-	300 суток	1,09±0,089
-	-	328 суток	0,97±0,11
-	-	390 суток	1,04±0,11
-	-	450 суток	0,87±0,12
-	-	510 суток	1,24±0,33
-	-	14 суток адаптации	1,06±0,09

Колебания содержания меди в пределах референтных значений в сыворотке крови по сравнению с фоновыми показателями происходит через 60, 105 суток в условиях эксперимента «Марс-105» и на 90, 206, 328, 450 сутки в условиях эксперимента «Марс-500» [45]. Зарегистрированное снижение содержания меди в сыворотке крови через 60–105 суток эксперимента «Марс-105» на 13,7% по сравнению с фоновыми показателями, практически подтверждает результаты, полученные при исследовании церулоплазмينا в этих же образцах другими авторами [46]. Так, исследование состояния антиоксидантного статуса крови в условиях модельного эксперимента «Марс-105» выявило дисбаланс антиоксидантных защитных систем (общей супероксиддисмутазной и каталазной активностей гемолизата крови), в том числе обнаружено снижение содержания церулоплазмينا на 12,6% через 30–70 суток эксперимента [46]. Таким образом, исследования установили, что уровень сывороточной меди в условиях эксперимента пропорционален уровню церулоплазмينا и может служить критерием антиоксидантной функции сыворотки крови.

Условия модельных экспериментов «Марс-105» и «Марс-500» не влияли на выделение меди с суточной мочой. Содержание меди у испытуемых определялось в интервалах физиологической нормы – от 4 до 21 мкг/сутки на всех этапах исследования [45].

Необходимость исследования баланса меди в условиях модельного космического полета обусловлено радиочувствительностью белковых комплексов, содержащих медь. Одним из факторов космических полетов является радиация. В настоящее время не существует методов надежной физической и фармакологической радиационной защиты от воздействия основных источников радиационного воздействия на человека в космосе (галактические космические лучи, радиационные пояса Земли и солнечные космические лучи) [47]. Исследования по радиационной химии показали, что белки, содержащие двухвалентные металлы, значительно быстрее подвергаются разрушению от небольших доз облучения, чем трехвалентные металлосодержащие белки [48]. Действие разных типов излучений отличается, но, в общем, все ядерные излучения производят один и тот же ионизационный эффект, при котором происходит отрыв электронов от атомов, образование ионов, возникновение возбужденных атомов и появление радикалов. Действие радиации вызывает самые разнообразные реакции в различных компонентах клеток (полимеризацию и деполимеризацию в нуклеиновых кислотах и белках, денатурацию, окисление и восстановление). Радиохимические процессы в биологических субстратах вызывают ионизацию и в неорганических компонентах клеток и тканей [49].

При поиске биохимических маркеров метаболических изменений в сыворотке крови человека, позволяющих выявить биологические эффекты малых доз облучения в отдаленные сроки, удалось установить зависимость между истощением синтеза церулоплазмينا – основного оксидазного агента крови и количеством ультрафильтруемой меди [50, 51, 52].

Взаимосвязь между оксидазной активностью церулоплазмينا и концентрацией меди в сыворотке крови представляет особый интерес при радиационном поражении, так как равновесие между радиационно-индуцированными окислительными агентами и эндогенными антиоксидантами специфическая защита при облучении. Измерение содержания церулоплазмينا в сыворотке крови не позволяет полностью оценить биохимический ответ на воздействие факторов, вызывающих дестабилизацию его оксидазной активности. Необходимость определения содержания в сыворотке крови общей меди и свободной «лабильной» фракции, т.е. меди несвязанной с белком обусловлена не только возможностью получения данных о синтезе и функции церулоплазмينا, но и дальнейших химических превращений меди в случае ее дисбаланса [50].

### Железо

Мониторинг уровня сывороточного железа в условиях модельного эксперимента показал сбалансированность его показателей [38]. Содержание железа в сыворотке крови варьировалось в пределах физиологической нормы (табл.3). Отмечено снижение содержания сывороточного железа после 14 суток адаптации, по сравнению с его показателями на этапах эксперимента, но не выходящее за пределы референтных значений (0,8–1,68 мкг/мл) [38].

**Таблица 3.** Средняя концентрация железа в сыворотке крови в условиях модельных экспериментов «Марс-105» и «Марс-500» [38].

**Table 3.** Average concentration of iron in blood serum under the conditions of the model experiments “Mars-105” and “Mars-500” [38].

«Марс-105»		«Марс-500»	
Сроки исследования	Содержание Fe в сыворотке крови, (M±m), Мкг/мл	Сроки исследования	Содержание Fe в сыворотке крови, (M±m), Мкг/мл
Фон	1,3±0,09	Фон	1,58±0,34
30 суток	1,3±0,3	30 суток	1,33±0,25
60 суток	1,5±0,321	90 суток	1,8±0,31
105 суток	1,2±0,25	150 суток	1,78±0,52
-	-	206 суток	1,44±0,41
-	-	300 суток	1,56±0,68
-	-	328 суток	1,37±0,49
-	-	390 суток	1,55±0,39
-	-	450 суток	1,21±0,22
-	-	510 суток	1,51±0,7
-	-	14 суток адаптации	1,0±0,4

Выведение железа с мочой на всех этапах эксперимента не превышало физиологически допустимых значений – до 0,25 мг/сутки [38].

В условиях реального космического полета исследование кинетики железа требует отдельного подхода. Прежде всего, следует учитывать, что содержание негеминового железа, т.е. железа трансферрина и ферритина в

результате радиационно-индуцированного лизиса эритроцитов не может быть индикатором обмена железа. Значительным фактором нарушения обмена сывороточного железа является радиочувствительность трансферрина, повышение его пула при общем гамма-облучении [51], появлением в токе крови железа в результате радиационно-индуцированного распада эритроцитов и экспрессией трансферриновых рецепторов [49].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены результаты литературных данных по исследованию баланса неорганических ионов в условиях экспериментов, моделирующих космический полет. Отмечена вариабельность значений кальция, фосфора, магния, что отражает значительное влияние генетической детерминированности на индивидуальный «фенотип» их гомеостаза. Приведены данные о зависимости кальциевого гомеостаза от магния и стронция. При дисбалансе магния (феномен гипермагниевой мочи), выявлено присутствие морфопатогенных, цито- и генотоксических эффектов. Показано, что регистрация микроэлементов (лития, стронция) в сыворотке крови и моче, методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной аргоновой плазмой, позволяет проводить точный мониторинг элементов. Показана необходимость определения содержания в сыворотке крови свободной «лабильной» фракции меди, с целью получения данных о синтезе и функции церулоплазмينا и дальнейших химических превращений меди в случае ее дисбаланса.

В проведенных исследованиях сделано заключение о возможном участии неорганических ионов в формировании механизмов биологического действия космического радиационного поражения.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы

1. Григорьев А.И., Островский М.А, Потапов А.Н. (2020). Вклад ученых Российской Академии наук в становлении развитие космической физиологии. *Физиология человека*, 46(1), 5–12. <https://doi.org/10.1134/S0362119720010089>.
2. Федоров В.И.(2005). К проблеме определения микроэлементов в сыворотке крови человека. *Аналитика и контроль*. 9(4), 358–366.
3. Nagase H., Woessner J.F. (1999). Matrix metalloproteases. *Journal Biological Chemistry*, 274(30), 21491–21494. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.31.21491>.
4. Zitka O., Krizkova S., & Huska D. (2010). Matrix metalloproteinases. *Current medicinal chemistry*, 17(31), 3751–3768. <https://doi.org/10.2174/092986710793213724>.
5. Григорьев А.И., Воложин А.И, Ступаков Г.П. (1994). *Минеральный обмен у человека в условиях измененной гравитации*. М.: Наука. ISBN 5-02-004564-0.

6. Григорьев А.И., Ларина И.М., Носков В.Б. (2006). Влияние космических полетов на состояние и регуляцию водно-электролитного обмена. *Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова*, 92(1), 5–17.
7. Ларина И.М. (2000). Обмен кальция и система его регуляции у человека при адаптации к микрогравитации. *Физиология человека*, 26(5), 92–105. <https://doi.org/10.1007/bf02760375>.
8. Ларина И.М., Вериго В.В. (2000). Обмен кальция и марсианская экспедиция: новые проблемы. *Физиология человека*, 26(4), 91–97. <https://doi.org/10.1007/bf02760276>.
9. Моруков Б.В., Григорьев А.И., Ларина И.М. (1998). Изменения обмена кальция и его регуляции у человека во время длительного космического полета. *Физиология человека*, 24(2), 102–107.  
<http://www.fesmu.ru/elib/search.aspx?author=%22%C3%F0%E8%E3%EE%F0%FC%E5%E2%20%C0.%C8.%22>.
10. Моруков Б.В., Григорьев А.И., Ларина И.М. (1999). Особенности обмена кальция в невесомости. *Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова*, 85(6), 835–846.
11. Моруков Б.В., Наточин Ю.В., Ларина И.М., Носков В.Б. (2003). Водно-солевой обмен и функция почек в космических полетах и наземных модельных экспериментах. *Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова*, 89(3), 356–367.
12. Моруков Б.В., Новиков В.Е., Простяков И.В. (2010). Минеральная плотность и структурная организация костной ткани у участников 105-суточного эксперимента с изоляцией в условиях гермообъема. *Физиология человека*, 36(4), 119–124.  
<https://doi.org/10.1134/S0362119710040146>.
13. Моруков Б.В. Дисс. ... докт. мед. наук. Москва: ГНЦИМБП РАН (1999). Регуляция минерального обмена в условиях длительной гипокинезии и космического полета.
14. Маршалл В.Дж. (2011). *Клиническая биохимия*. М.: БИНОМ. ISBN 978-5-9518-0421-1
15. Пирузян Л.А., Протасова О.В., Максимова И.А., Моруков Б.В., Протасов С.В., Ушаков И.Б. (2012). Содержание кальция и фосфора в сыворотке крови, её ультрафильтрате, суточной моче и волосах человека в условиях модельного эксперимента «Марс-105» *Авиакосмическая и экологическая медицина*, 46(2), 43–47.  
<https://doi.org/10.1134/S0362119714070226>.
16. Tucker K.L., Hannan M.T., Chen H., Cupples L.A., Wilson P.W., & Kiel D.P. (1999). Potassium, magnesium, and fruit and vegetable intakes are associated with greater bone mineral density in elderly men and women. *American Journal of Clinical Nutrition*, 69(4), 727–736. <https://doi.org/10.1093/ajcn/69.4.727>.
17. Tu Q., Pi M., & Quarles L.D. (2003). Calcyclin mediates serum response element (SRE) activation by an osteoblastic extracellular cation-sensing mechanism. *J Nutrition*, 133(11), 3625–3629. <https://doi.org/10.1359/jbmr.2003.18.10.1825>.
18. Nieves J.W. Osteoporosis: the role of micronutrients. (2005). *American Journal of Clinical Nutrition*, 81(5), 1232–1239. <https://doi.org/10.1093/ajcn/81.5.1232>.
19. Cernak I., Savic V., Kotur J., Prokic V., Kuljic B., Grbovic D., & Veljovic M. (2000). Alterations in magnesium and oxidative status during chronic emotional stress. *Magnesium research*, 13(1), 29–36.
20. Grases G., Perez-Castello J.A., Sanchis P., Casero A., Perello J., Isern B., Rigo E., & Grases F. (2006). Anxiety and stress among science students. Study of calcium and magnesium alterations. *Magnesium research*, 19(2), 102–106.
21. Murck H. (2002). Magnesium and affective disorders. *Nutritional Neuroscience*, 5(6), 375–389. <https://doi.org/10.1080/1028415021000039194>.
22. Mocci F., Canalis P., & Tomasi P.A. (2001). The effect of noise on serum and urinary magnesium and catecholamines in humans. *Occupational Medicine*, 51(1), 56–61.  
<https://doi.org/10.1093/occmed/51.1.56>.
23. Poleszak E., Wlaź P., Kedzierska E., Nieoczym D., Wyska E., Szymura-Oleksiak J., Fidecka S., & Nowak G. (2006). Immobility stress induces depression-like behaviour in the forced swim test in mice: effect of magnesium and imipramine. *Pharmacological reports*, 58(5), 746–752.

24. Gisèle Pickering , André Mazur, Marion Trousselard, Przemyslaw Bienkowski, Natalia Yaltsewa, Mohamed Amessou, Lionel Noah, & Etienne Pouteau (2020). Magnesium Status and Stress: The Vicious Circle Concept Revisited. *Nutrients* 12(12), 3672.  
<https://doi.org/10.3390/nu12123672>.
25. Ашмарин И.П., Стукалов П.В. (1996). *Нейрохимия*. М.: ИБМХ. ISBN 5-900760-02-2
26. Cernak I., Savic V., Kotur J., Prokic V., Kuljic B., Grbovic D., & Veljovic M. (2000). Characterization of plasma magnesium concentration and oxidative stress following graded traumatic brain injury in humans. *J Neurotrauma*, 17(1), 53–68.  
<https://doi.org/10.1089/neu.2000.17.53>.
27. Groenestege W.M., Hoenderop J.G., van den Heuvel L., & Knoers N. (2006). The epithelial Mg<sup>2+</sup> channel transient receptor potential melastatin 6 is regulated by dietary Mg<sup>2+</sup> content and estrogens. *J Am Soc Nephrol.*, 17(4), 1035–1043.  
<https://doi.org/10.1681/ASN.2005070700>.
28. Loren W. Runnels. (2018). TRPM6 and TRPM7: A Multi-TRP-PLIK-Cation of Channel Functions. *Curr Pharm Biotechnol.*, 12(1), 4–53.  
<https://doi.org/10.2174/138920111793937880>.
29. Schlingmann K.P., & Gudermann T. (2005). A critical role of TRPM channel-kinase for human magnesium transport. *J Physiol.*, 15(566), 301–308.  
<https://doi.org/10.1113/jphysiol.2004.080200>.
30. Pickering G, Mazur A, Trousselard M, Bienkowski P, Yaltsewa N, Amessou M, Noah L, & Pouteau E. (2020). Magnesium status and stress: The vicious circle concept revisited. *Nutrients*, 28(12), 3672–3677. <https://doi.org/10.3390/nu12123672>.
31. Voets T., Nilius B., & Hoefs S. (2004). TRPM6 Forms the Mg<sup>2+</sup> influx channel involved in intestinal and renal Mg<sup>2+</sup> Absorption. *J Biol Chem.*, 279(1), 19–25.  
<https://doi.org/10.1074/jbc.274.31.21491>.
32. Л.А. Пирузян, О.В. Протасова, И.А. Максимова, Б.В. Моруков, С.В. Протасов, И.Б. Ушаков. (2012). Содержание магния в сыворотке крови, ее ультрафильтрате, суточной моче и волосах человека в условиях модельного эксперимента «Марс-105». *Авиакосмическая и экологическая медицина*, 46(3), 28–31.  
<https://doi.org/10.1134/S0362119715070178>.
33. Протасова Г.А., Попов В.Б., Шабашева Л.В., Протасов С.В., Максимова И.А., Крупянский Ю.Ф., Протасова О.В., Ушаков И.Б. (2017). Комплексный подход к оценке патогенных факторов в пробах крови испытуемых в условиях модельного эксперимента «Марс-105». *Молекулярная медицина*, 15(4), 58–63.
34. Kumeda Y., & Inaba M. (2005). Metabolic syndrome and magnesium. *Clin Calcium*, 15(11), 97–104.
35. Авцын А.П., Жаворонков А.А. (1991). *Микроэлементозы человека*. М.: Медицина. ISBN: 5-225-02128-X.
36. Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И. (1980). *Нарушения микроэлементного обмена и пути его коррекции*. М.: Наука.
37. H. Spencer, J. Samachson, E.P. Nardin, & J. Rivera. (1972). Jofstest of orally and intravenously administered stable strontium on 90Sr metabolism in man. *Radiation. Research*, 51(1), 190–203.
38. Protasova O.V., Maksimova I.A., Morukov B.V, Protasov S.V, & Ushakov. I.B. (2016). Study of Iron, Zinc, Stable Strontium, and Lithium Contents in Biological Fluids and Tissues in an Experiment Simulating Space Flight Conditions. *Human Physiology*, 42(7), 788–792.  
<https://doi.org/10.1134/S0362119716070148>.
39. Ali Zamaniab, Gholamhossein R. Omraniab, & Masoud Mousavi Nasabc. (2009). Lithium's effect on bone mineral density. *Bone*, 44(2), 331–334.  
<https://doi.org/10.1016/j.bone.2008.10.001>.

40. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А.. (2008). *Биологическая роль макро-микроэлементов у человека и животных*. Санкт-Петербург:Наука. ISBN 978-5-02-025305-6.
41. Brich N.J. (1982). *Inorganic Drugs in Deficiency and Disease. Metal. Ions in Biological. Sistemst*. New York, Marcel Dekker. P. 257.
42. Dell'Osso L., Del Grande C., Gesi C., Carmassi C., & Musetti L. (2016). A new look at an old drug: neuroprotective effects and therapeutic potentials of lithium salts. *Neuropsychiatr DisTreat.*, 12, 1687–1703. <https://doi.org/10.2147/NDT.S106479>.
43. Giulia Zanni, Shinobu Goto, Adamantia F. Fragopoulou, Giulia Gaudenzi, Vinogran Naidoo, Elena Di Martino, Gabriel Levy, Cecilia A. Dominguez, Olga Dethlefsen, Angel Cedazo-Minguez, Paula Merino-Serrais, Antonios Stamatakis, Ola Hermanson, & Klas Blomgren. (2021). Lithium treatment reverses irradiation-induced changes in rodent neural progenitors and rescues cognition. *Molecular Psychiatry*, 26(1), 322–340. <https://doi.org/10.1038/s41380-019-0584-0>.
44. Эйхгорн Г. (1978). *Неорганическая биохимия*. М.: Мир.
45. Пирузян Л.А., Протасова О.В., Максимова И.А., Моруков Б.В., Протасов С.В., Ушаков И.Б. (2013). Исследование содержания меди в сыворотке крови и ее ультрафильтрате в условиях экспериментальной модели космического полета. *Авиакосмическая и экологическая медицина*, 47(5), 48–53. <https://doi.org/10.1134/S036211971507018X>.
46. Браже Н.А., Байжуманов А.А., Паршина Е.Ю., Юсипович А.И., Ахалая М.Я., Ярлыкова Ю.В., Лабетская О.И., Иванова С.М., Моруков Б.В., Максимов Г.В. (2011). Исследование состояния антиоксидантной системы крови и кислородтранспортных свойств эритроцитов человека в условиях 105-суточной изоляции. *Авиакосмическая и экологическая медицина*, 45(1), 40–45.
47. Григорьев А.И., Потапов А.Н. (2012). Проблемы и задачи медико-биологического обеспечения межпланетных экспедиций. Материалы Международного симпозиума по результатам экспериментов, моделирующих пилотируемый полет на Марс («Марс-105»). М. ИМБП РАН С.17.
48. Puzan N.D., & Cheshik I.A. (2023). Molecular mechanisms of effects of ionizing radiation action. Irradiation effect on protein (literary review). *Medical and Biological Problems of Life Activity*, 1(29), 14–26. (InRuss.). [https://doi.org/10.58708/2074-2088.2023-1\(29\)-14-26](https://doi.org/10.58708/2074-2088.2023-1(29)-14-26).
49. Yarmonenko S.P. (1988). *Radiobiology of humans and animals*. М.:Mir.
50. Протасова О.В., Максимова И.А., Чепрасов В.Ю., Никифоров А.М. (2001). Изменение макро – и микроэлементного баланса в сыворотке крови, ее ультрафильтрате и волосах в отдаленные сроки после воздействия малых доз ионизирующей радиации. *Известия АН. Серия биологическая*, (4), 412–418. <https://doi.org/10.1023/A:1016662805301>.
51. Балева Л.С., Пулатова М.К., Вартанян Л.С., Шарыгин В.Л., Сипягина А.Е., Шарф В.Г., Смотряева М.А., Наглер Л.Г., Гуревич С.М., Козаченко А.И. 1996. *Последствия Чернобыльской катастрофы: здоровье человека*. М.: Россельхозакадемия. ISBN 5-88587-019-5.
52. Протасова О.В., Максимова И.А., Алексанин С.С., Никифоров А.М., Зыбина Н.Н. (2008). *Патогенетическая роль нарушений макро- и микроэлементного баланса в биологических жидкостях и тканях у ликвидаторов*. В кн. *Ликвидаторы последствий аварии на Чернобыльской атомной электростанции: патология отдаленного периода и особенности медицинского обеспечения (руководство для врачей)*. Издательство ЭЛБИ СПб. С. 142–147. ISBN 978-5-93979-201-1.

## References:

1. Grigoriev, A.I., M.A. Ostrovsky, M.A. & A.N. Potapov, A.N. (2020). Contribution of Researchers of the Russian Academy of Sciences to the Origin and Development of Space Physiology. *Human physiology*, 46(1), 5–12. <https://doi.org/10.1134/S0362119720010089>.

2. Fedorov V.I. (2005). On the problem of determining trace elements in human blood serum. *Analytics and control*, 9(4), 358–366.
3. Nagase, H., & Woessner, J.F. (1999). Matrix metalloproteases. *Journal Biological Chemistry*, 274(30), 21491-21494. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.31.21491>.
4. Zitka, O., Krizkova, S., & Huska, D. (2010). Matrix metalloproteinases. *Current medicinal chemistry*, 17(31), 3751–3768. <https://doi.org/10.2174/092986710793213724>.
5. Grigoriev, A.I., Volozhin, A.I., & Stupakov, G.P. (1994). *Mineral metabolism in humans under conditions of altered gravity*. M.: NAUKA ISBN 5-02-004564-0. (in Russ.).
6. Grigoriev, A.I., Larina, I.M. & Noskov, V.B. (2006). The influence of space flights on the state and regulation of water and electrolyte metabolism. (2006). *Rossiyskiy fiziologicheskiy zhurnal im. I.M. Sechenova = Russian Physiological Journal I.M. Sechenov*, 1, 5–17 (in Russ.).
7. Larina, I. M. (2000). Calcium Metabolism and Its Regulation in Man during Adaptation to Microgravitation. *Human physiology*, 26(5), 588–599. <https://doi.org/10.1007/bf02760375>.
8. Larina, I. M. & Verigo, V.V. (2000). Calcium Metabolism and a Mars Mission: New Problems. *Human physiology*, 26(4), 462–467. <https://doi.org/10.1007/bf02760276>.
9. Morukov, B. V., Larina, I. M. & Grigoriev, A. I. (1998). Calcium Metabolism and Its Regulation in Humans during a Long-Term Space Flight. *Human physiology*, 24(2), 221.
10. Morukov, B.V., Grigoriev, A.I. & Larina, I.M. (1999). Особенности обмена кальция в невесомости. *Rossiyskiy fiziologicheskiy zhurnal im. I.M. Sechenova = Russian Physiological Journal I.M. Sechenova*, 6, 835–846 (in Russ.).
11. Morukov, B.V., Natochin, Yu.V., Larina, I.M. & Noskov, V.B. (2003). Water-salt metabolism and kidney function in space flights and ground-based model experiments. *Rossiyskiy fiziologicheskiy zhurnal im. I.M. Sechenova = Russian Physiological Journal I.M. Sechenova*, 3, 356–367 (in Russ.).
12. Prostyakov, I.V., Novikov, V.E. & Morukov, B.V. (2010). Bone Mineral Density and Microarchitecture in Participants of a 105-Day Experiment in Isolated Environment. *Human physiology*, 36(4), 473–477. <https://doi.org/10.1134/S0362119710040146>
13. Morukov, B.V. (1999). *Regulation of mineral metabolism under conditions of prolonged hypokinesia and space flight* (D.Med.Sc. dissertation). Moscow: Institute of Biomedical Problems of the Russian Academy of Sciences (in Russ.).
14. Marshall, William J. (2008). *Clinical chemistry*. Edinburg [etc.]: Elsevier. ISBN 0723434557, 9780723434559.
15. Piruzian, L.A., Protasova, O.V., Maksimova, I.A., Morukov, B.V., Ushakov, I.B., & Protasov, S.V. (2014). Calcium and phosphorus contents of human body during 105-day isolation. *Human Physiology* 40(7), 822–826. <https://doi.org/10.1134/S0362119714070226>.
16. Tucker, K.L., Hannan, M.T., Chen, H., Cupples, L.A., Wilson, P.W. & Kiel D.P. (1999). Potassium, magnesium, and fruit and vegetable intakes are associated with greater bone mineral density in elderly men and women. *American Journal of Clinical Nutrition*, 69(4), 727–736. <https://doi.org/10.1093/ajcn/69.4.727>.
17. Tu, Q., Pi, M., & Quarles, L.D. (2003). Calcyclin mediates serum response element (SRE) activation by an osteoblastic extracellular cation-sensing mechanism. *J Nutrition*, 133(11), 3625–3629. <https://doi.org/10.1359/jbmr.2003.18.10.1825>.
18. Nieves J.W. (2005). Osteoporosis: the role of micronutrients. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81(5), 1232–1239. <https://doi.org/10.1093/ajcn/81.5.1232>.
19. Cernak, I., Savic, V., Kotur, J., Prokic, V., Kuljic, B., Grbovic, D. & Veljovic M. (2000). Alterations in magnesium and oxidative status during chronic emotional stress. *Magnesium research*, 13(1), 29–36.
20. Grases, G., Perez-Castello, J.A., Sanchis, P., Casero, A., Perello, J., Isern, B., Rigo, E. & Grases F. (2006). Anxiety and stress among science students. Study of calcium and magnesium alterations. *Magnesium research*, 19(2), 102–106.

21. Murck, H. (2002). Magnesium and affective disorders. *Nutritional Neuroscience*, 5(6), 375–389. <https://doi.org/10.1080/1028415021000039194>.
22. Mocci, F., Canalis, P. & Tomasi, P.A. (2001). The effect of noise on serum and urinary magnesium and catecholamines in humans. *Occupational Medicine*, 51(1), 56–61. <https://doi.org/10.1093/occmed/51.1.56>.
23. Poleszak, E., Wlaź, P., Kedzierska, E., Nieoczym, D., Wyska, E., Szymura-Oleksiak, J., Fidecka, S. & Nowak, G (2006). Immobility stress induces depression-like behaviour in the forced swim test in mice: effect of magnesium and imipramine. *Pharmacological reports*, 58(5), 746–752.
24. Gisèle Pickering, André Mazur, Marion Trousselard, Przemyslaw Bienkowski, Natalia Yaltsewa, Mohamed Amessou, Lionel Noah, & Etienne Pouteau (2020). Magnesium Status and Stress: The Vicious Circle Concept Revisited. *Nutrients* 12(12), 3672; <https://doi.org/10.3390/nu12123672>.
25. Ashmarin I.P. & Stukalov P.V. (1996). *Neurochemistry*. M.: IBMH. ISBN 5-900760-02-2 (in Russ.).
26. Cernak, I., Savic, V., Kotur, J., Prokic, V., Kuljic, B., Grbovic, D. & Veljovic, M. (2000). Characterization of plasma magnesium concentration and oxidative stress following graded traumatic brain injury in humans. *J Neurotrauma*, 17(1), 53–68. <https://doi.org/10.1089/neu.2000.17.53>.
27. Groenestege, W.M., Hoenderop, J.G., van den Heuvel, L. & Knoers, N. (2006). The epithelial Mg<sup>2+</sup> channel transient receptor potential melastatin 6 is regulated by dietary Mg<sup>2+</sup> content and estrogens. *J Am Soc Nephrol.*, 17(4), 1035–1043. <https://doi.org/10.1681/ASN.2005070700>.
28. Loren, W. Runnels. (2018). TRPM6 and TRPM7: A Mul-TRP-PLIK-Cation of Channel Functions. *Curr Pharm Biotechnol.*, 12(1), 4–53. <https://doi.org/10.2174/138920111793937880>.
29. Schlingmann, K.P. & Gudermann, T. (2005). A critical role of TRPM channel-kinase for human magnesium transport. *J Physiol.*, 15(566), 301–308. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2004.080200>.
30. Pickering, G, Mazur, A., Trousselard, M, Bienkowski, P, Yaltsewa, N, Amessou, M, Noah, L. & Pouteau, E. (2020). Magnesium status and stress: The vicious circle concept revisited. *Nutrients*, 28(12), 3672–3677. <https://doi.org/10.3390/nu12123672>.
31. Voets, T., Nilius, B. & Hoefs S. (2004). TRPM6 Forms the Mg<sup>2+</sup> influx channel involved in intestinal and renal Mg<sup>2+</sup> Absorption. *J Biol Chem.*, 279(1), 19–25. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.31.21491>.
32. Piruzyan, L.A., Protasova, O.V., Maksimova, I.A., Morukov, B.V., Protasov, S.V. & Ushakov, I.B. (2014). Magnesium in the human body during a 105-day isolation. *Human Physiology*, 40(7), 822–826. <https://doi.org/10.1134/S0362119715070178>.
33. Protasova, G.A., Popov, V.B., Shabasheva, L.V., Protasov, S.V., Maksimova, I.A., Krupyansky, Yu.F., Protasova, O.V., & Ushakov, I.B. (2017). An integrated approach to the assessment of pathogenic factors in blood samples of testers under the conditions of the Mars-500 model experiment. *Molekulyarnaya medicina = Molecular Medicine*, 15(4), 58–63 (in Russ.).
34. Kumeda, Y. & Inaba, M. (2005). Metabolic syndrome and magnesium. *Clin Calcium*, 15(11), 97–104.
35. Avtsyn, A.P. & Zhavoronkov, A.A. (1991). *Human microelementoses*. M.: Mir ISBN 5-225-02128-X. (in Russ.).
36. Nozdryukhina, L.R. & Grinkevich, N.I. (1980). *Disturbances of microelement metabolism and ways of its correction*. M.: Nauka. (in Russ.).
37. Spencer, H., Samachson, J., Nardin, E.P. & Rivera, J. (1972). Jofitest of orally and intravenously administered stable strontium on <sup>90</sup>Sr metabolism in man. *Radiation. Research.*, 51(1), 190–203.

38. Protasova, O.V., Maksimova, I.A., Morukov, B.V., Protasov, S.V. & Ushakov, I.B. (2016). Study of Iron, Zinc, Stable Strontium, and Lithium Contents in Biological Fluids and Tissues in an Experiment Simulating Space Flight Conditions. *Human Physiology*, 42(7), 788–792. <https://doi.org/10.1134/S0362119716070148>.
39. AliZamaniab, Gholamhossein, R., Omraniab, Masoud, MousaviNasabc. (2009). Lithium's effect on bone mineral density. *Bone*, 44(2), 331–334. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2008.10.001>.
40. Oberlis, D., Harland, B., & SkalnyA. (2008). *Biological role of macro-microelements in humans and animals*. St. Petersburg: Nauka ISBN 978-5-02-025305-6 (in Russ.).
41. Brich, N.J. (1982). *Inorganic Drugs in Deficiency and Disease. Metal. Ions in Biological. Sistemst*. New York, Marcel Dekker. P. 257.
42. Dell'Osso, L., Del Grande, C., Gesi, C., Carmassi, C. & Musetti, L. (2016). A new look at an old drug: neuroprotective effects and therapeutic potentials of lithium salts. *Neuropsychiatr Dis Treat.*, 12, 1687–1703. <https://doi.org/10.2147/NDT.S106479>.
43. Zanni, G., Goto, S., Fragopoulou, A.F., Gaudenzi, G., Naidoo, V., Di Martino, Levy, G., Dominguez, C.A., Dethlefsen, O., Cedazo-Minguez, A., E., Merino-Serrais, P., Stamatakis, A., Ola Hermanson, O., & Blomgren K. (2021). Lithium treatment reverses irradiation-induced changes in rodent neural progenitors and rescues cognition. *Molecular Psychiatry*, 26(1), 322–340. <https://doi.org/10.1038/s41380-019-0584-0>.
44. Eichhorn, G. (1978). *Inorganic biochemistry*. N. Y.: Elsevier Scientific Publishing Company.
45. Piruzyan, L.A., O.V. Protasova, O.V., Maksimova, I.A., Morukov, B.V., Protasov, S.V. & Ushakov, I.B. (2015). Investigation of the cooper content in blood serum and its ultrafiltrate in the condition of experimental space flight simulation. *Human Physiology*, 42(7), 750–754. <https://doi.org/10.1134/S036211971507018X>.
46. Brazhe, N.A., Baizhumanov, A.A., Parshina, E.Yu., Yusipovich, A.I., Akhalaya, M.Ya., Yarlykova, Yu.V., Labetskaya, O.I., Ivanova, S.M., Morukov, B.V. & Maksimov G.V. (2011). Studies of the blood antioxidant systems and oxygen-transporting properties of human erythrocytes during 105-day isolation. *Aviakosmicheskay ekologicheskay medicina = Aerospace and ecological medicine*, 45(1), 40–45.
47. Grigoriev, A.L., Ivanova, S.M., Morukov, B.V. & Maksimov, G.V. (2008). Development of cell hypoxia induced by factor of long-term space flight. *Doklady biochemistry and biophysics*, 422(1), 308–311. <https://doi.org/10.1134/S1607672908050141>.
48. Puzan, N.D. & Cheshik, I.A. (2023). Molecular mechanisms of effects of ionizing radiation action. Irradiation effect on protein (literary review). *Medical and Biological Problems of Life Activity*, 1(29), 14–26 (In Russ.). [https://doi.org/10.58708/2074-2088.2023-1\(29\)-14-26](https://doi.org/10.58708/2074-2088.2023-1(29)-14-26).
49. Yarmonenko, S.P. (1988). *Radiobiology of humans and animals*. M.: Mir (in Russ.).
50. Protasova, O.V., Maksimova, I.A., Cheprasov, V.YU. & Nikiforov, A.M. (2001). Altered balance of macroelements and trace elements in blood serum, its Ultrafiltrates, and Hairs long after exposure to low doses of ionizing radiation. *Biology Bulletin*, 28(4), 344–349. <https://doi.org/10.1023/A:1016662805301>.
51. Baleva, L.S., Pulatova, M.K., Vartanyan, L.S., Sharygin, V.L., Sipyagina, A.E., Sharf, V.G., Smotryaeva, M.A., Nagler, L.G., Gurevich, S. M. & Kozachenko, A.I. (1996). *Consequences of the Chernobyl disaster: human health*. M.: Russian Agricultural Academy, P. 267–287. ISBN 5-88587-019-5 (in Russ.).
52. Protasova, O.V., Maksimova, I.A., Aleksanin, S.S., Nikiforov, A.M. & Zybina, N.N. (2008). *Pathogenetic role of disturbances in macro- and microelement balance in biological fluids and tissues of liquidators*. In the book. *Liquidators of the consequences of the accident at the Chernobyl nuclear power plant: pathology of the long-term period and features of medical support (a guide for doctors)*. ELBI St. Petersburg (pp. 142–147). ISBN 978-5-93979-201-1 (in Russ.).



## Моделирование химических и экологических процессов

УДК 66.088

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27002

**Моделирование равновесных состояний термодинамической системы MgFОН для плазменного пирогидролита фторида магния с получением оксида магния и фтороводорода**

*А. В. Тверской<sup>1</sup>✉, В. С. Тверской<sup>1,2</sup>, М. К. Кылышканов<sup>3</sup>, М. А. Подойников<sup>3</sup>,  
К. А. Шестаков<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>ООО «ПЛАЗАРИУМ», Москва, Россия, e-mail: [vladimir.tverskoy@plazarium.ru](mailto:vladimir.tverskoy@plazarium.ru)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

<sup>3</sup>АО «Ульбинский металлургический завод», Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Поступила в редакцию: 29.05.2024 г.; после доработки: 27.10.2024 г.; принята в печать: 05.11.2024 г.

**Аннотация** – Актуальность исследования обусловлена производственной необходимостью переработки фторида магния - отхода производства бериллия, образующегося в процессе магниитермического восстановления фторида бериллия, с получением товарного оксида магния и возвратом фтора в виде фтороводородной кислоты в производственный процесс. Выполнено моделирование равновесных состояний термодинамической системы MgFОН для плазменного пирогидролита фторида магния в интервале температур 1500–5000 К, давления 0,025–0,200 МПа, мольного соотношения реагентов  $n = \frac{НОН}{MgF_2} = 1 - 3,4$ . Из условия максимума суммарной массовой доли целевых продуктов (HF, MgO) установлено оптимальное значение мольного соотношения исходных реагентов  $n=НОН/MgF_2 \approx 1,7$ , температура процесса 2020 К, давление 100 кПа. В продуктах гидролиза присутствует пар фторида магния. Для выделения целевых продуктов требуется последовательное ступенчатое разделение конденсированной и парогазовой фаз. Показано, что процесс плазменного пирогидролита фторида магния может быть практически безотходным.

**Ключевые слова:** фторид магния, пароводяная плазма, пирогидролит, оксид магния, фтороводород.

## Simulation of chemical and ecological processes

UDC 66.088

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27002

**Modeling of equilibrium states of the thermodynamic MgFОН system for plasma pyrohydrolysis of magnesium fluoride to produce magnesium oxide and hydrogen fluoride**

*Alexey V. Tverskoi<sup>1</sup>✉, Vladimir S. Tverskoi<sup>1,2</sup>, Manarbek K. Kylyshkanov<sup>3</sup>,  
Mikhail A. Podoinikov<sup>3</sup>, and Konstantin A. Shestakov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>«PLAZARIUM» LLC, Moscow, Russia, e-mail: [vladimir.tverskoy@plazarium.ru](mailto:vladimir.tverskoy@plazarium.ru)

<sup>2</sup>National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russia  
<sup>3</sup>"Ulba Metallurgical Plant" Joint-Stock Company, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan Republic

Received: May 29, 2024; Revised: October 27, 2024; Accepted: November 5, 2024

**Abstract** – The relevance of the study is due to the industrial need for processing magnesium fluoride - a waste product from beryllium production, formed during the magnesium-thermal reduction of beryllium fluoride, with the production of commercial magnesium oxide and the return of fluorine in the form of hydrofluoric acid to the production process. The equilibrium states of the MgFOH thermodynamic system for plasma pyrohydrolysis of magnesium fluoride in the temperature range 1500–5000 K, pressure 0,025–0,200 MPa, molar ratio of reagents  $n = \frac{HOH}{MgF_2} = 1-3,4$ . was simulated. From the condition of the maximum total mass fraction of the target products (HF, MgO), the optimal value of the molar ratio of the initial reagents  $n=HOH/MgF_2 \approx 1,7$ , process temperature 2020 K, pressure 100 kPa was established. The hydrolysis products contain magnesium fluoride vapor. To separate the target products, sequential stepwise separation of the condensation and vapor-gas phases is required. It is shown that the process of plasma pyrohydrolysis of magnesium fluoride can be practically waste-free.

*Keywords:* magnesium fluoride, steam-water plasma, pyrohydrolysis, magnesium oxide, hydrogen fluoride.

---

## ВВЕДЕНИЕ

В технологическом процессе магнийтермического восстановления фторида бериллия образуется фторид магния в качестве отхода производства. Необходимость переработки фторида магния с получением товарного оксида магния и возвратом фтора в виде фтороводородной кислоты в производственный процесс в АО Ульбинский металлургический завод (УМЗ, Казатомпром) обуславливает актуальность исследования. Лабораторией инновационных исследований и разработок УМЗ обращено внимание на возможность использования пароводяной плазмы для переработки фторида магния методом пирогидролита [1].

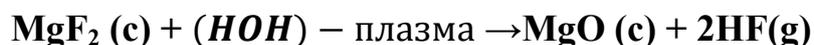
Процессы пирогидролита неорганических фторидов известны и описаны в литературе [2–6]. В целях обеспечения замкнутого ядерного цикла процессы конверсии летучих фторидов с использованием пароводяной плазмы нашли применение для переработки гексафторида урана и тетрафторида кремния [7]. Однако, имеется существенное отличие известных процессов пароплазменной конверсии неорганических фторидов от процесса конверсии фторида магния. Во всех известных процессах пароплазменной конверсии в качестве исходного сырья были летучие неорганические фториды элементов IV–VIII групп Периодической системы, а фторид магния – это нелетучий фторид элемента II группы [8]. Максимальные равновесные концентрации целевых продуктов проведения гидролиза, например, гексафторида урана наблюдаются при температуре 1200 K, а для фторида магния, как это следует из ограниченного количества публикаций, посвященных плазмохимическому пирогидролиту фторида магния [9, 10,11–13], при температуре ~1553 K наблюдается фазовый

переход 1-го рода, обусловленный плавлением фторида магния; выше температуры  $\sim 1923$  К термодинамически возможно осуществление реакции с образованием оксида магния и фторида водорода.

Настоящая работа посвящена термодинамическому анализу высокотемпературного процесса плазменного пирогидролита фторида магния. Необходимо определить принципиальную возможность получения целевых продуктов и условия, обеспечивающие их максимальный выход, выраженные в зависимости состава продуктов пирогидролита фторида магния от режимных параметров реакции, таких как температура, давление, соотношение реагентов.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Объектом исследования является термодинамическая система ( $MgFOH$ ) – плазма, которую генерируют смешением дисперсного потока фторида магния с потоком водяной плазмы, получаемой электродуговым разрядом в перегретом водяном паре. Процесс конверсии описывается брутто-уравнением:



Процесс паровой плазмохимической конверсии рассматривался в приближении хорошо перемешиваемого плазмохимического реактора проточного типа. Поскольку плазмохимические процессы протекают при достаточно высокой температуре ( $> 1500$  К), при расчете состава исследуемой системы в реакторе принимается допущение о том, что скорость плазмохимических реакций гораздо выше, чем скорость потока, т.е. за время пребывания реагирующей смеси в реакторе в ней устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца). Принимается допущение об отсутствии тепловых потерь (адиабатический процесс). Предполагается, что влиянием гравитационных и электромагнитных полей можно пренебречь, и единственным видом работы, которую может совершать система является работа расширения. Из второго начала термодинамики следует, что энтропия изолированной системы максимальна в состоянии равновесия. А поскольку любую часть равновесной системы можно считать в данный момент изолированной от внешних воздействий, математическое решение задачи сводится к отысканию максимума энтропии. Техническим средством был программный комплекс, предназначенный для моделирования на ЭВМ равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем, сопряженный с базой данных, в которую входили данные свойств неорганических фторидов [4]. Более подробное описание метода, алгоритма и программы приводится в [14, 15].

Содержание химических элементов в системе задавалось химической формулой и массовой концентрацией исходных компонентов. Равновесное состояние задавалось парой:  $p$  – давление,  $T$  – температура. Компьютерный расчет состава продуктов пирогидролита производили в диапазоне давлений

0,025–0,200 МПа с шагом 0,025 МПа и интервале температур 1500–5000 К с шагом 100 К (кроме случая уточнения положения максимума выхода целевых продуктов, где использован шаг по температуре 5 К) для исходных мольных соотношений компонентов  $n = \text{НОН}/\text{MgF}_2 = 1 - 3,4$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что из смеси  $\text{MgF}_2$  (с) + (НОН) – плазма можно получить фтороводород и конденсированный оксид магния. Фрагмент результатов численного расчета, приведенный в таблице 1 для  $p = 0,1$  МПа,  $T = 2000$  К,  $n = 1$ , показывает, что система  $\text{MgF}_2 - (\text{НОН})$  содержит 4 элемента, расчет выполнен для 35 возможных компонентов; в области высоких температур система содержит 29 компонентов с концентрацией массовых долей не менее  $e^{-21}$ , из которых 27 газообразные (g), 2 ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ) конденсированные (с).

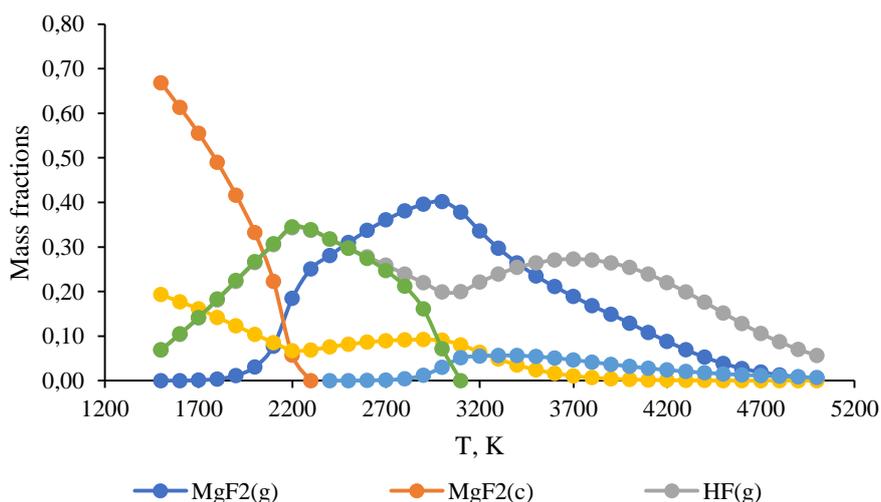
**Таблица 1.** Фрагмент представления результатов численного расчета  
**Table 1.** Fragment of the presentation of the results of numerical calculation

p = 0,1 МПа, T = 2000 К					
Массовые доли исходных компонентов					
Доли: 0,7757		Формула: $\text{MgF}_2$		Энтальпия = 0,000	
Доли: 0,2243		Формула: НОН		Энтальпия = 0,000	
Заданные значения параметров равновесия:					
p = 0,10000 МПа, T = 2000,00000 К					
Элементы в системе, mole/kg					
[Mg] = 12,4507	[F] = 24,9014	[H] = 24,9011	[O] = 12,		
Заданные значения параметров равновесия:					
p = 0,10000 МПа T = 2000,00000 К V = 3,25950 м <sup>3</sup> /кг M = 31,55464 моль/кг Rg = 0,16298 кДж/(кг·К) a" = 595,1 м/с Cp" = 4,52831 кДж/(кг·К)			S = 7,00655 кДж/(кг·К) H = -12544,67285 кДж/кг U = -12870,62695 кДж/кг Vg = 3,25950 м <sup>3</sup> /кг Mcond = 0,5990 k" = 1,08632 Cv" = 3,61503 кДж/(кг·К)		
Концентрации возможных компонентов, массовые доли					
F	3,16472e-06	F <sub>2</sub>	2,50046e-13	F <sub>2</sub> O	2,99687e-18
FO	9,35234e-11	H	1,6335e-06	H <sub>2</sub>	1,01999e-04
H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	7,94011e-05	H <sub>2</sub> O	1,03867e-01	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,20782e-08
H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	1,00952e-11	H <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	4,87058e-16	H <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	1,7745e-20
H <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	0e00	H <sub>7</sub> F <sub>7</sub>	0e00	HF	2,64971e-01
HO <sub>2</sub>	7,14683e-08	HO <sub>F</sub>	6,89936e-10	Mg	6,29891e-08
Mg(OH) <sub>2</sub>	1,57603e-05	Mg <sub>2</sub>	2,46996e-18	MgF	1,15994e-05
MgF <sub>2</sub>	3,09676e-02	MgH	1,36421e-12	MgO	7,00586e-08
MgOH	1,4275e-07	O	6,85093e-06	O <sub>2</sub>	6,69972e-04
O <sub>3</sub>	1,95716e-12	OH	3,11529e-04	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (с)	0,000000000	Mg(OH) <sub>2</sub> (с)	0,000000000	Mg(с)	0,000000000
MgF <sub>2</sub> (с)	0,332021263	MgH <sub>2</sub> (с)	0,000000000	MgO(с)	0,26696982

Основную массовую долю продуктов пирогидролита (~99,88% мас.) составляют целевые продукты  $\text{HF(g)}$ ,  $\text{MgO(c)}$  и продукты неполной конверсии исходного сырья  $\text{MgF}_2\text{(c)}$ ,  $\text{MgF}_2\text{(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O(g)}$ . То есть веществ, которые создавали бы существенные количества новых отходов производства не образуется. В этом смысле процесс плазменного пирогидролита фторида магния может быть практически безотходным. В долях от  $e-04$  до  $e-06$  присутствуют также побочные продукты  $\text{H}_2$ ,  $\text{MgF}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ .

Расчеты в более широком интервале изменений исходных параметров показали, что имеет место зависимость состава основных продуктов реакции пирогидролита от температуры, давления и исходного мольного соотношения реагентов.

На рисунке 1 показан состав продуктов пирогидролита смеси исходных компонентов ( $\text{MgF}_2$ , ( $\text{HON}$ ) – плазма) в плазмохимическом реакторе для  $n = \text{HON}/\text{MgF}_2 = 1$ ,  $p = 0,1$  МПа,  $T = 1500\text{--}5000$  К. Практически во всем диапазоне температур присутствует исходное вещество фторид магния: до ~2200 К в конденсированной и газовой фазах, при температуре более ~2200 К в газовой фазе, доля которой достигает максимума при ~3000 К и далее уменьшается, но не исчезает даже при 5000 К.



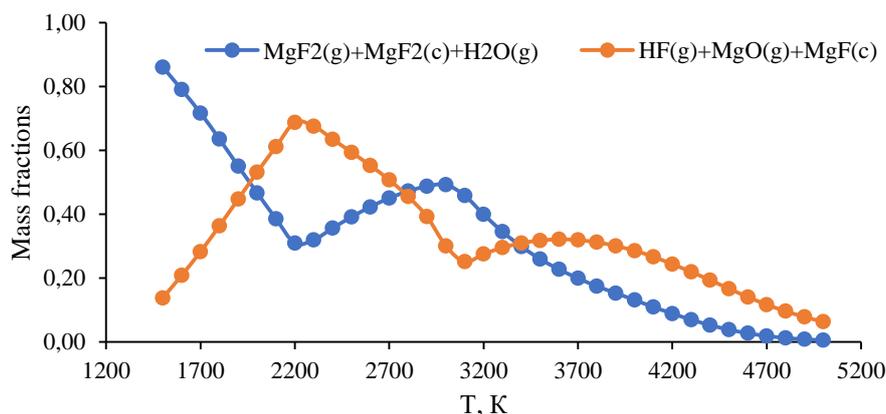
**Рис. 1.** Температурная зависимость массовой концентрации исходных и целевых компонентов при плазмохимической конверсии фторида магния.

**Fig. 1.** Temperature dependence of mass concentration of components in steam plasma-chemical conversion of magnesium fluoride.

Доли газообразного фтороводорода и оксида магния в конденсированной фазе до ~2200 К изменяются симбатно достигая максимума. С повышением температуры доля конденсированной фазы оксида магния уменьшается, выше ~3000 К конденсированная фаза оксида магния отсутствует, появляется оксид магния в газовой фазе. Линия температурной зависимости массовой концентрации фтороводорода имеет второй максимум при температуре ~3600 К, при этом абсолютная величина максимума меньше, чем при ~2200 К. Доля воды с повышением температуры от 1500 К уменьшается до локального минимума при ~2200 К, затем после незначительного роста имеет тенденцию

снижения практически до нуля при 5000 К. В области температур выше 2300 К в продуктах пиролиза в долях более  $e-04$  присутствуют атомарный фтор, атомарный и молекулярный водород, магний и фторид магния в газовой фазе, атомарный и молекулярный кислород. Концентрация атомарного водорода непрерывно растет с увеличением температуры, а концентрация молекулярного водорода достигает максимума в интервале температур 3000–3500 К и далее имеет тенденцию к уменьшению.

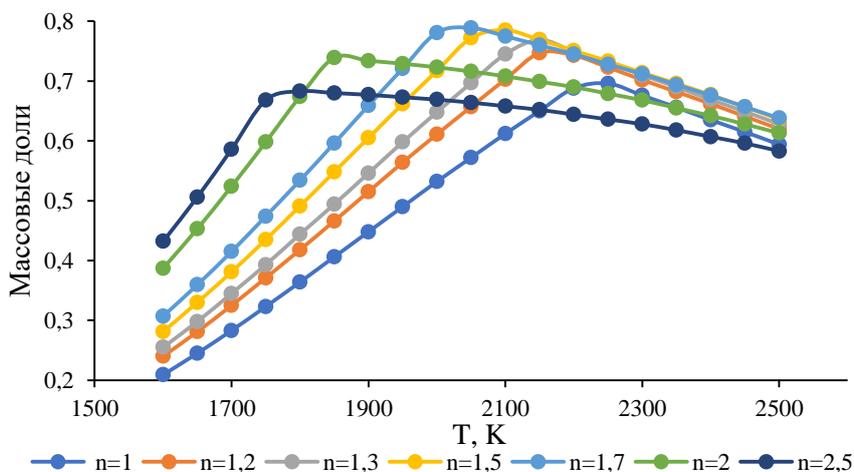
Из результатов численных расчетов можно выявить температурную зависимость полноты конверсии исходных веществ в целевые продукты. Для дальнейшего анализа выделена область температур 1500–2500 К с максимальной долей целевых продуктов (рис. 2).



**Рис. 2.** Соотношение массовых долей исходных веществ и целевых продуктов в продуктах конверсии в зависимости от температуры при мольном отношении  $n=1$ ,  $p=0,1$  МПа.

**Fig. 2.** The ratio of mass fractions of starting materials and target products in conversion products depending on temperature at molar ratio  $n=1$ ,  $p=0.1$  MPa.

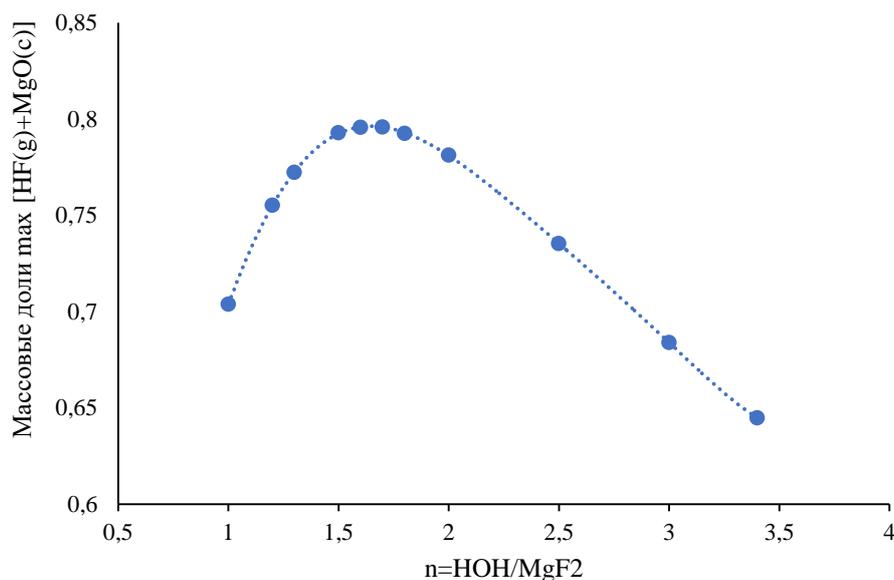
Из графиков на рисунке 3 следует, что с увеличением  $n$  температура реакции, при которой достигается максимум выхода целевых продуктов, уменьшается, и существует максимум выхода целевых продуктов в зависимости от мольного соотношения реагентов в интервале  $n=1,5-2,0$  (рис. 4).



**Рис. 3.** Изменение суммарной доли целевых продуктов в зависимости от температуры и мольного соотношения реагентов.

**Fig. 3.** Change in the total fraction of target products depending on temperature and molar ratio of reagents.

Максимум суммарной массовой доли целевых продуктов (HF, MgO) соответствует соотношению реагентов  $n \approx 1,7$ .



**Рис. 4.** Зависимость максимума суммарной массовой доли целевых продуктов (HF, MgO) от соотношения реагентов.

**Fig. 4.** Dependence of the total mass fraction of target products (HF, MgO) on the ratio of reagents.

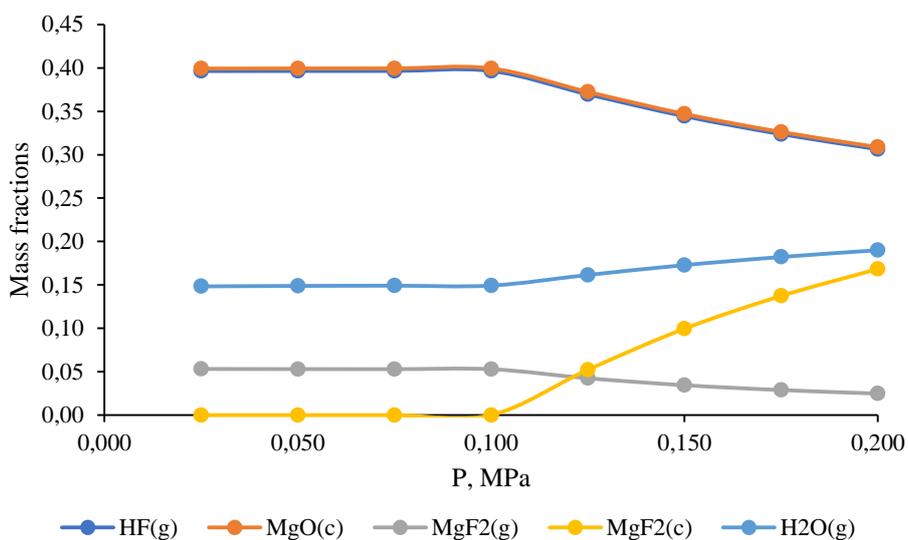
Значения температур, соответствующих получению максимума целевых продуктов и максимальные доли последних для условия отсутствия в продуктах конверсии конденсированной фазы фторида магния, в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Изменение массовой доли компонентов в продуктах конверсии в зависимости от мольного соотношения реагентов

**Table 2.** Change in the mass fraction of components in the conversion products depending on the molar ratio of the reagents

n=НОН/MgF <sub>2</sub>	Массовые доли					T, K
	HF	MgO(c)	MgF <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	HF+MgO	
1	0,350698	0,353138	0,229134	0,063758	0,703836	2230
1,2	0,376221	0,378967	0,156222	0,085695	0,755188	2170
1,3	0,384744	0,387587	0,127429	0,097565	0,772331	2140
1,5	0,394969	0,397930	0,082267	0,122564	0,792899	2075
1,6	0,396298	0,399276	0,066418	0,135887	0,795574	2050
1,7	0,396452	0,399440	0,052890	0,149277	0,795892	2020
1,8	0,394765	0,397742	0,042829	0,162855	0,792507	1995
2	0,389122	0,392062	0,027529	0,189774	0,781184	1940
2,5	0,365964	0,369317	0,010418	0,253871	0,735281	1835
3	0,340678	0,343245	0,004913	0,310399	0,683923	1765
3,4	0,321259	0,323671	0,003870	0,350384	0,644930	1765

На рисунке 5 показано изменение массовой доли основных компонентов ( $H_2O$ ,  $HF$ ,  $MgO$ ,  $MgF_2$ ) в продуктах высокотемпературного пирогидролитза при температуре 2020 К для  $n=1,7$  в зависимости от давления в зоне реакции в интервале 0,025–0,200 МПа. Результаты расчета и ход линий изменения массовых долей компонентов показывают наличие излома при давлении 0,1 МПа. При давлении ниже 0,1 МПа и его снижении в 4 раза массовые доли фтороводорода и оксида магния уменьшаются, соответственно, на 0,03 % и 0,06%, т.е. остаются практически постоянными; фторид магния в конденсированной фазе отсутствует, а массовая доля пара непрореагировавшего фторида магния увеличивается на 0,57%; массовая доля водяного пара увеличивается на 0,63%. При давлении более 0,1 МПа массовые доли фтороводорода и оксида магния в конденсированной фазе уменьшаются, уменьшается доля и фторида магния в паровой фазе, при этом увеличивается доля водяного пара, появляется и увеличивается доля фторида магния в конденсированной фазе. То есть, на практике рабочий процесс следует вести при давлении близком к атмосферному  $\sim 100$  кПа с небольшим разрежением 2–3 мм вод.ст. [2, с.1115] в целях безопасности эксплуатации реактора.



**Рис. 5.** Зависимость массовой доли продуктов пирогидролитза от давления при  $T=2020$  К,  $n=1,7$ .

**Fig. 5.** Dependence of the mass fraction of pyrohydrolysis products on pressure at  $T=2020$  К,  $n=1,7$ .

Таким образом, результаты моделирования равновесных состояний термодинамической системы  $MgFON$  показывают, что в продуктах пирогидролитза присутствует пар фторида магния в количествах, которые для достижения максимума целевых продуктов (фтороводорода и оксида магния) и получения товарного качества оксида магния не позволяют на выходе из реактора использовать закалку потока из-за конденсации и выделения фторида магния вместе с оксидом магния. Снижение температуры и увеличение соотношения реагентов в пользу большего избытка воды относительно стехиометрии приводит, например при  $n=2,5$ , к уменьшению доли фторида

магния в продуктах пирогидролита в 5 раз, однако при этом уменьшается количество целевых продуктов на  $\sim 7,7$  мас.%, и появляется необходимость дополнительных энергозатрат на подогрев избытка воды. Однако, поскольку оптимальная организация плазмохимических процессов предполагает рекуперацию высокопотенциального тепла, содержащегося в продуктах реакции, использование этого тепла для получения необходимого количества пара-реагента возможно. Поэтому целесообразность отклонения от оптимального режима ведения процесса пирогидролита необходимо рассмотреть совместно с технологической возможностью последовательного ступенчатого разделения конденсированной и парогазовой фаз продуктов пирогидролита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен численный расчет равновесных состояний многокомпонентной гетерогенной термодинамической системы MgFON для плазменного пирогидролита фторида магния в интервале температур 1500-5000 К, давления 0,025–0,200 МПа, мольного соотношения реагентов  $\text{НОН}/\text{MgF}_2=1-3,4$ . Показано, что при осуществлении плазменной технологии конверсии дисперсного фторида магния в водопаровой плазме на оксид магния и фторид водорода проявится зависимость состава основных продуктов реакции пирогидролита фторида магния от температуры, давления и исходного мольного соотношения реагентов.
2. В ходе моделирования было установлено, что в продуктах реакции присутствует исходный материал  $\text{MgF}_2(\text{g})$  в газообразном виде. Обращено внимание на возможность последовательного ступенчатого разделения конденсированной и парогазовой фаз продуктов пирогидролита.
3. Из условия максимума суммарной массовой доли целевых продуктов ( $\text{HF}$ ,  $\text{MgO}$ ) установлено оптимальное значение мольного соотношения исходных реагентов  $n=\text{НОН}/\text{MgF}_2 \approx 1,7$ , температура процесса  $T = 2020$  К, давление  $p = 100$  кПа.
4. Полученные результаты использованы в разработке технического предложения аппаратно-технологической схемы переработки фторида магния в оксид магния и фтороводород.

*Работа выполнена в рамках НИОКР «Исследование возможности промышленного использования пароплазменной конверсии фторида магния в технологии бериллия» при финансовой поддержке АО Ульбинский металлургический завод (Казатомпром).*

### ACKNOWLEDGEMENT

*The work was carried out as part of the R&D “Study of the possibility of industrial use of steam-plasma conversion of magnesium fluoride in beryllium technology” with the financial support of Ulba Metallurgical Plant JSC (Kazatomprom).*

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

**CONFLICT OF INTERESTS:**

*The authors declare no conflict of interests.*

Список литературы:

1. Поисковые исследования по переработке фторида магния с целью возврата фтора в технологический процесс БП и получения огнеупоров на основе оксида магния (АО «Ульбинский металлургический завод» 30.12.2021 Инв. № 4912961).
2. Позин М.Е. (1974). *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)*, ч.1, 2. Л.: Химия.
3. Галкин Н.П., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. (1972). *Термодинамические свойства неорганических фторидов*. М.: Атомиздат.
4. Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. и др. (1975) *Основные свойства неорганических фторидов*. М., Атомиздат.
5. Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. и др. (1976). *Основные свойства неорганических фторидов*. М.: Атомиздат.
6. Раков Э.Г., Тесленко В.В. (1987). *Пирогидролиз неорганических фторидов*. М.: Энергоатомиздат.
7. Туманов Ю.Н. (2013). *Технологии фторидного аффинированного сырья для осуществления электротехнологий нового поколения*. В кн. *Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество*. М.: ФИЗМАТЛИТ. С. 240–246.
8. Минакова Т.С., Екимова И.А. (2014). *Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства*. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета.
9. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. (2006). Неорганические нанофториды и нанокомпозиты на их основе. *Успехи химии*, 75(12), 1193–1211. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>.
10. Власов В.А., Тихомиров И.А., Сосновский С.А. (2003). Термодинамическое моделирование плазмохимических процессов переработки фторидов металлов. *Известия Томского политехнического университета*, 306(2), 42–44.
11. Сагдолдина Ж.Б., Абдулина С.А., Шестаков К.А., Маулет М. (2022). *Переработка промышленных отходов фторида магния плазмохимическим методом*. В сб. *Лазерные, плазменные исследования и технологии. ЛАПЛАЗ-2022*. Москва: МИФИ. С. 155.
12. Сагдолдина Ж.Б., Кылышканов М.К., Маулет М., Торбек К.Ж. (2022). Плазмохимический способ переработки промышленных отходов фторида магния. Материалы 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию основания государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа». Минск. С. 718–721.
13. Kylyshkanov M.K., Shestakov K.A., Sagdoldina Zh.B., Rakhadilov V.K., Kengesbekov A.B. (2021). Processing of industrial waste by plasma-chemical method. *Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*, 3(103). С. 45–51. <https://doi.org/10.31489/2021ph3/45-51>.
14. Белов Г.В. (2002). *Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы*. М.: Научный Мир.
15. Белов Г.В., Трусов Б.Г. (2013). *Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем*. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана.

References:

1. Exploratory research on the processing of magnesium fluoride with the aim of returning fluorine to the BP technological process and obtaining refractories based on magnesium oxide (JSC Ulba Metallurgical Plant 12.30.2021 Inv. 4912961) (in Russ.).
2. Pozin, M.E. (1974). Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids), part 1, 2. L.: Chemistry (in Russ.).
3. Galkin, N.P., Tumanov, Yu.N., Butylkin, Yu.P. (1972). Thermodynamic properties of inorganic fluorides. M.: Atomizdat (in Russ.).
4. Rakov, E.G., Tumanov, Yu.N., Butylkin, Yu.P. and others (1975). Basic properties of inorganic fluorides. M.: Atomizdat (in Russ.).
5. Rakov, E.G., Tumanov, Yu.N., Butylkin, Yu.P. and others (1976). Basic properties of inorganic fluorides. M.: Atomizdat (in Russ.).
6. Rakov, E.G., Teslenko, V.V. (1987). Pyrohydrolysis of inorganic fluorides. M.: Energoatomizdat (in Russ.).
7. Tumanov, Yu.N. (2013). Technologies of fluoride refined raw materials for the implementation of new generation electrical technologies. In the book: New generation electrical technologies in the production of inorganic materials: ecology, energy saving, quality. M.: FIZMATLIT. P. 240–246 (in Russ.).
8. Minakova, T.S., Ekimova, I.A. (2014). Fluorides and oxides of alkaline earth metals and magnesium. Surface properties. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University (in Russ.).
9. Kuznetsov, S.V., Osiko, V.V., Tkachenko, E.A., Fedorov, P.P. (2006). Inorganic nanofluorides and nanocomposites based on them. *Advances in chemistry* 75(12). P. 1193–1211. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>.
10. Vlasov, V.A., Tikhomirov, I.A., Sosnovsky, S.A. (2003). Thermodynamic modeling of plasma-chemical processes for processing metal fluorides. *News of Tomsk Polytechnic University*. 306(2). P. 42–44.
11. Sagdoldina, Zh.B., Abdulina, S.A., Shestakov, K.A., Maulet, M. (2022). Processing of industrial waste magnesium fluoride by plasma-chemical method. In the collection: Laser, plasma research and technology. LAPLAZ-2022. M.: MEPhI (in Russ.). P. 155.
12. Sagdoldina, Zh.B., Kylyshkanov, M.K., Maulet, M., Torebek, K.Zh. (2022). Plasma-chemical method for processing industrial waste of magnesium fluoride. Materials of the 15th International Scientific and Technical Conference dedicated to the 50th anniversary of the founding of the state scientific institution “Institute of Powder Metallurgy named after Academician O.V. Roman”. Minsk. pp. 718–721.
13. Kylyshkanov, M.K., Shestakov, K.A., Sagdoldina, Zh.B., Rakhadilov, B.K., Kengesbekov, A.B. (2021). Processing of industrial waste by plasma-chemical method. *Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*. 3 (103). pp. 45–51. <https://doi.org/10.31489/2021ph3/45-51>.
14. Belov, G.V. (2002). Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs. M.: Scientific World (in Russ.).
15. Belov, G.V., Trusov, B.G. (2013). Thermodynamic modeling of chemically reacting systems. M.: Bauman Moscow State Technical University (in Russ.).



## Оценка структуры и биологической активности комплекса ацетата меди(II) с (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмином

*А. В. Дробышев<sup>1</sup>, Н. Ю. Садовская<sup>1</sup>✉, В. Н. Глушко<sup>1</sup>, Е. И. Кожухова<sup>1</sup>,  
С. К. Белусь<sup>1</sup>, В. М. Ретивов<sup>1</sup>, А. В. Акимов<sup>2</sup>, А. С. Шмаков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Москва, Россия,  
e-mail: [sadovskaya-n@mail.ru](mailto:sadovskaya-n@mail.ru)

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
РАН, Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию: 03.04.2024 г.; после доработки: 18.09.2024 г.; принята в печать: 08.10.2024 г.

**Аннотация** – Работа посвящена прогнозированию и экспериментальному исследованию структуры и биологической активности комплекса ацетата меди(II) с (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмином. На первом этапе работы оценивали сравнительную термодинамическую стабильность структур с разной координацией краунэфирного лиганда на атоме меди. Оценку проводили относительно суммарной свободной энергии (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмина и ацетата меди(II)  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$  методом DFT в программе Priroda 20. Прогнозирование спектра биологической активности, а также оценку вероятной токсичности этих соединений по отношению к микроорганизмам выполняли с использованием доступных в сети Интернет компьютерных программ PASS, GUSAR. Исследование *in vitro* на клеточных линиях показало противоопухолевый эффект синтезированных соединений. Кроме того, был обнаружен антибактериальный эффект в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) микроорганизмов.

**Ключевые слова:** краун-эфиры, основания Шиффа, медные комплексы, структура, биологическая активность.

---

### Materials with new functional properties

## Evaluation of the structure and biological activity of the complex of copper (II) acetate with (4-aminobenzo-15-crown-5)-4-pyridinecarboxalimine

*Aleksey V. Drobyshev<sup>1</sup>, Natalia Yu. Sadovskaya<sup>1</sup>✉, Valentina N. Glushko<sup>1</sup>, Evgenia I. Kozhukhova<sup>1</sup>, Svetlana K. Belus<sup>1</sup>, Vasilij M. Retivov<sup>1</sup>, Alexander V. Akimov<sup>2</sup>,  
and Alexander S. Shmakov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia, e-mail: [sadovskaya-n@mail.ru](mailto:sadovskaya-n@mail.ru)

<sup>2</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow Region, Chernogolovka, Russia

Received: April 3, 2024; Revised: September 18, 2024; Accepted: October 8, 2024

**Abstract** – The work is devoted to the prediction and experimental study of the structure and biological activity of the complex of copper(II) acetate with (4-aminobenzo-15-crown-5)-4-pyridinecarboxalimine. At the first stage of the work, the comparative thermodynamic stability of structures with different coordination of the crown ether ligand on the copper atom was assessed. The evaluation was carried out regarding the total free energy of (4-aminobenzo-15-crown-5)-4-pyridinecarboxalimine and copper(II) acetate  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$  using the DFT method in the Priroda 20 program. Prediction of the spectrum of biological activity, as well as assessment of the probable toxicity of these compounds, was carried out using the PASS and GUSAR computer programs available on the Internet. An in vitro study on cell lines showed the antitumor effect of the synthesized compound. In addition, an antibacterial effect was discovered against gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*) and gram-negative (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) microorganisms.

**Keywords:** crown ethers, Schiff bases, copper complexes, structure, biological activity.

## ВВЕДЕНИЕ

Медные комплексы азометиновых производных краун-эфиров представляют интерес при разработке биологически активных препаратов [1–4], поскольку проявляют противоопухолевую и антибактериальную активность.

Разработка методики синтеза новых соединений, установление структуры и изучение свойств полученных соединений являются довольно трудоемким процессом. Часто возникают трудности с расшифровкой спектров при экранировании сигналов иона-комплексобразователя, а проведение рентгеноструктурного анализа не всегда представляется возможным по причине выпадения аморфного порошка. В связи с этим прогнозирование существования той или иной структуры возможно оценить с помощью методов квантовой химии. Также дизайн структуры нового соединения подразумевает прогнозирование свойств, обуславливающих практическое применение. В нашем конкретном случае мы прогнозировали и исследовали антибактериальные и противоопухолевые свойства впервые полученных соединений. Поскольку химическое и пространственное строение вещества определяет наличие у него биоактивности, данная работа посвящена прогнозированию геометрии и биологических применений синтезированного соединения *in silico*, а также экспериментальному исследованию *in vitro* противоопухолевых и антибактериальных свойств медного комплекса (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker AVANCE III NanoBay с рабочими частотами 300,28 и 75,50 МГц соответственно, в  $\text{DMSO-d}_6$  при 25°C. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$

калибровали по сигналам остаточных протонов (2,50 м. д.) и атомов углерода (39,51 м. д.) ДМСО-d<sub>6</sub>.

Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе Eurovector EuroEA 3000.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 в диапазоне волновых чисел от 400 до 3800 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> для образцов в виде таблеток с матрицей KBr.

Масс-спектры с ионизацией электроспреем (ESI) были получены с помощью масс-спектрометра с ионизацией электроспреем AmaZon Bruker Daltonik GmbH, в режиме UltraScan позитивной и негативной ионизации. Технические характеристики: диапазон регистрируемых фрагментов: 70–2200 m/z, подача образца со скоростью 240 мкл/ч, напряжение ионизации – 4,5 кВ, поток газа-носителя – 6 л/мин, температура капилляра – 100°C, накопление сигнала – 300 000 ионов в ионной ловушке, усреднение сигнала – 14 сканов.

Для метода ЭПР образцы медного комплекса (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмина массой около 100 мг помещали в кварцевую ампулу с внешним диаметром 4 мм, из ампулы откачивали воздух и заполняли аргоном. Далее ампулу помещали в резонатор спектрометра ЭПР Bruker Elexsys II E500 непрерывного излучения X-диапазона (9,5 ГГц). Температуру контролировали проточным криостатом жидкого азота, спектры регистрировали при температуре 100К. Мощность СВЧ-излучения составляла 6,325 мВт (ослабление 15 дБ), частота модуляции — 100 кГц, амплитуда модуляции — 10,0 Гс. Затем снимались спектры в растворе, исследуемое вещество растворяли в соотношении 1:500 в 2-метилтетрагидрофуране. Ампулу с раствором быстро замораживали в жидком азоте для стеклования образца и далее помещали в криостат.

При проведении синтезов использовали реагенты: этанол, метанол, изопропанол, (квалификация х.ч., ЗАО «Экрос»), диэтиловый эфир (квалификация ч.д.а., ООО «Кузбассоргхим»), 4-пиридинкарбоксальдегид (98%, «Мерск»), ацетат меди (II) (98%, ООО АО «Реахим»), 4-аминобензо-15-краун-5 синтезирован нами ранее по методике [5]).

Термодинамический расчет структуры молекулы проводили методом DFT в программе Prigoda 20 [6] с обменно-корреляционным функционалом PBE [7] и базисом 3z.

#### ***Синтез (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальдимина***

В трехгорлую колбу помещали 1.41 г (0.005 моль) 4-аминобензо-15-краун-5, растворенного в 5 мл EtOH, нагревали до 40–42 °С. Добавляли по каплям 0.535 мл (0.006 моль). Выдерживали при температуре 40–42 °С 3 ч. По окончании выдержки раствор упаривали, получали масло желтого цвета, высаживали серным эфиром. Перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Продукт представлял собой порошок зеленого цвета с т. пл. 75,1–77,0°C. Выход продукта - 86%, чистота - 98%.

**ИК-спектр** (KBr), ν/см<sup>-1</sup>: 391 сл, 519 сл, 548 сл, 592 сл, 627 сл, 761 сл, 795 сл, 814 сл, 851 сл, 878 сл, 916 сл, 934 сл, 989 сл, 1026 сл, 1091 ср, 1131 с (C-O-C), 1230 с, 1266 с (C-H), 1316 сл, 1330 сл, 1363 сл, 1375 сл, 1414 сл, 1453 ср

(Py), 1513 с (CH<sub>2</sub>), 1555 сл, 1588 ср (Py), 1598 ср (Py), 1626 сл (C=N), 2868 ср (C-H), 2922 ср (C-H), 3030 сл (C-H<sub>Ar</sub>), 3067 сл (C-H<sub>Ar</sub>).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 МГц): 3,63 (уш. с., 8H), 3,72–3,85 (м, 4H), 4,03–4,17 (м, 4H), 6,96 (д.д., 1H, J = 8,5 Гц, J = 2,0 Гц), 7,01 (д, 1H, J = 8,5 Гц), 7,08 (м, 1H, J = 2,0 Гц), 7,79–7,84 (м, 2H), 7,70–7,76 (м, 3H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 МГц): 68,46, 68,64, 68,76, 68,81, 69,73, 70,48, 106,89, 113,75, 114,73, 121,94, 142,79, 143,49, 148,13, 148,98, 150,39, 156,63.

Найдено (%): С, 64,69; Н, 6,57; N, 7,58. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено (%): С, 64,50; Н, 6,53; N, 7,52.

### Синтез медного комплекса (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальдимина

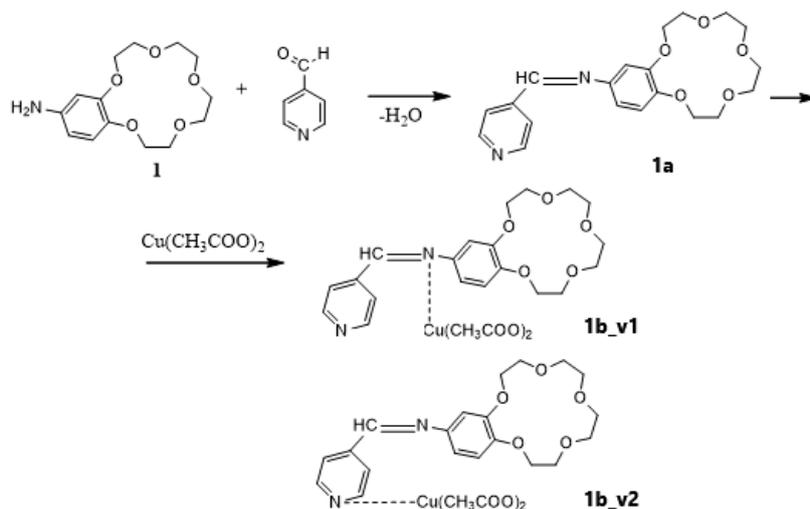
К раствору 0.001 моль ацетата меди(II) в 15 мл MeOH прибавляли раствор 0.001 моль основания Шиффа в 10 мл MeOH. Полученную смесь выдерживали при 45–47 °С в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе при комнатной температуре. Перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Продукт представлял собой порошок зеленого цвета с т. пл. 203.2–203.8°С. Выход продукта – 94 %, чистота – 98%.

**ИК-спектр** (KBr), v/см<sup>-1</sup>: 109 с, 122 с, 157 с, 190 сл, 202, с, 237ср, 259 с, 278 ср, 310 ср, 354 с, 401ср, 522 ср, 596 ср, 617 с, 628 с, 680 с, 792 сл, 831 сл, 890 с, 942 ср, 974 сл, 1012 сл, 1026 ср, 1053 ср, 1084 сл, 1120 с (C–O–C), 1142 с, 1202 сл, 1276 ср (C–HAr), 1301 ср, 1350 сл, 1418 с, 1432 с, 1508 с, 1608 с (AcOCu), 1628 с (C=N), 2869–2930 уш. ср (C–H).

Найдено (%): С, 52,12; Н, 5,51; N, 5,14. C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Cu. Вычислено (%): С, 52,02; Н, 5,46; N, 5,06.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проведен синтез нового основания Шиффа методом конденсации 4-пиридинкарбоксальдегида. Медный комплекс получали добавлением к соответствующему азометину эквимолярного количества ацетата меди(II) (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема синтеза медного комплекса (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальдимина.

**Fig. 1.** Scheme for the synthesis of the copper complex (4-aminobenzo-15-crown-5)-4-pyridinecarboxalimine.

Идентификацию полученных соединений проводили с применением ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, РФА, ЭПР и элементного анализа.

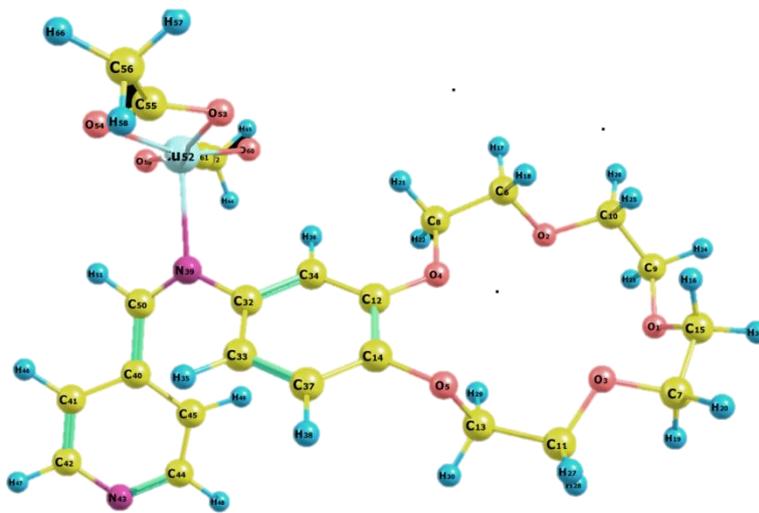
### *Оценка структуры комплекса ацетата меди(II) с (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмином*

Эксперименты по росту кристаллов соединений (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмина (**1a**) и комплекса ацетата меди(II) с (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмином (**1b**) не увенчались успехом, что довольно часто встречается у подобных структур [8, 9]. Поэтому стало необходимым провести расчеты геометрии предполагаемых структур **1a**, **1b\_v1** и **1b\_v2** (рис. 1). Анализ ЯМР-спектров **1b** указывает на то, что полученный комплекс может быть как моно-, так и димерным [10]), поэтому димерные структуры комплекса также были рассчитаны.

Анализ источников с исследованиями строения подобных по структуре комплексов с карбоксилатами меди(II) [11–13] также позволяет предположить возможность существования комплекса с одним или двумя лигандами  $L_{(1|2)}[Cu_2(\mu\text{-AcO})_4]$ , где L – краунэфирный лиганд, апикально координированный на димерном медном ядре, связанном четырьмя ацетатными мостиками.

На первом этапе работы оценивали сравнительную термодинамическую стабильность структур с разной координацией краунэфирного лиганда на атоме меди. Оценку проводили относительно суммарной свободной энергии (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксальмина (вещество **1a**) и мономерного ацетата меди(II)  $Cu(\text{AcO})_2$ . Нами проведен расчет методом DFT в программе Priroda 20 [6] с обменно-корреляционным функционалом PBE [7] и базисом 3z. Оптимизацию геометрии проводили без ограничения на симметрию молекулы. Тип найденных стационарных точек и термодинамические параметры были определены на основе аналитически рассчитанных вторых производных энергии и колебательных частот.

Были рассмотрены две структуры комплекса с мономерным ацетатом меди(II) (рисунки 2, 3).



*Рис. 2.* Структура **1b\_v1**.  $d(\text{N-C}) = 2,27 \text{ \AA}$ .

*Fig. 2.* Structure **1b\_v1**.  $d(\text{N-C}) = 2.27 \text{ \AA}$ .

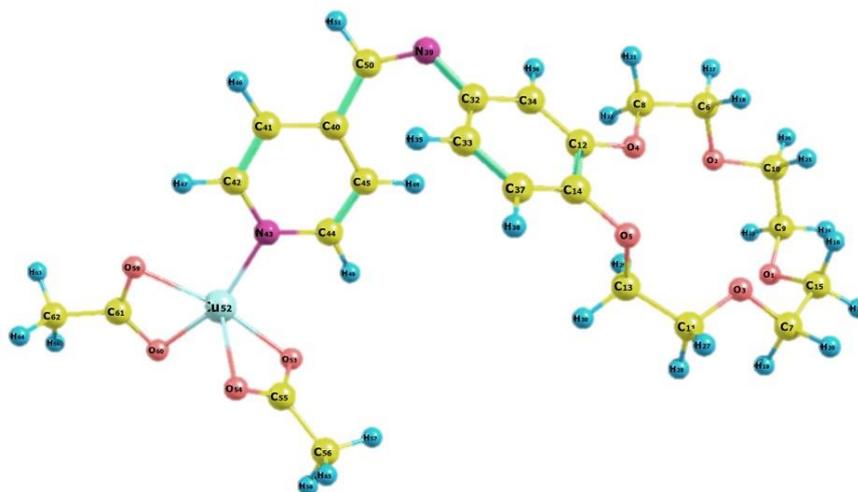


Рис. 3. Структура **1b\_v2**.  $d(N-C) = 2,01 \text{ \AA}$ .

Fig. 3. Structure **1b\_v2**.  $d(N-C) = 2.01 \text{ \AA}$ .

Результаты расчета структур приведены в таблице 1.

Таблица 1. Относительная устойчивость позиционных изомеров **1b**

Table 1. Relative stability of positional isomers **1b**

Соединение	E	E <sub>0</sub>	H	G	S	ΔE	ΔH <sub>0</sub>	ΔH <sub>298</sub>	ΔG <sub>298</sub>	ΔS <sub>298</sub>
	a.u.		kcal·mol <sup>-1</sup>			kcal·mol <sup>-1</sup>				cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Cu(AcO) <sub>2</sub>	-2097,03	-2096,94	69,9	36,8	111,0					
1a	-1261,05	-1260,65	271,5	218,3	178,4					
sum	-3358,09	-3357,59	341,4	255,1	289,5					
1b_v1	-3436,65	-3436,08	379,2	299,0	269,1	-9,2	-8,7	-7,4	2,5	-33,2
1b_v2	-3358,11	-3357,60	342,9	267,7	252,1	-12,2	-11,3	-10,0	1,4	-37,4

Примечание: E – энергия молекулы, E<sub>0</sub> – энергия с поправкой на нулевые колебания.  $\Delta H_0 = (E_0^{B-Ba} - E_0^{sum}) \cdot 627,5$  [ккал/моль];  $\Delta H_{298} = (H^{B-Ba} - H^{sum}) + \Delta H_0$ ;  $\Delta G_{298} = (G^{B-Ba} - G^{sum}) + \Delta H_0$ .

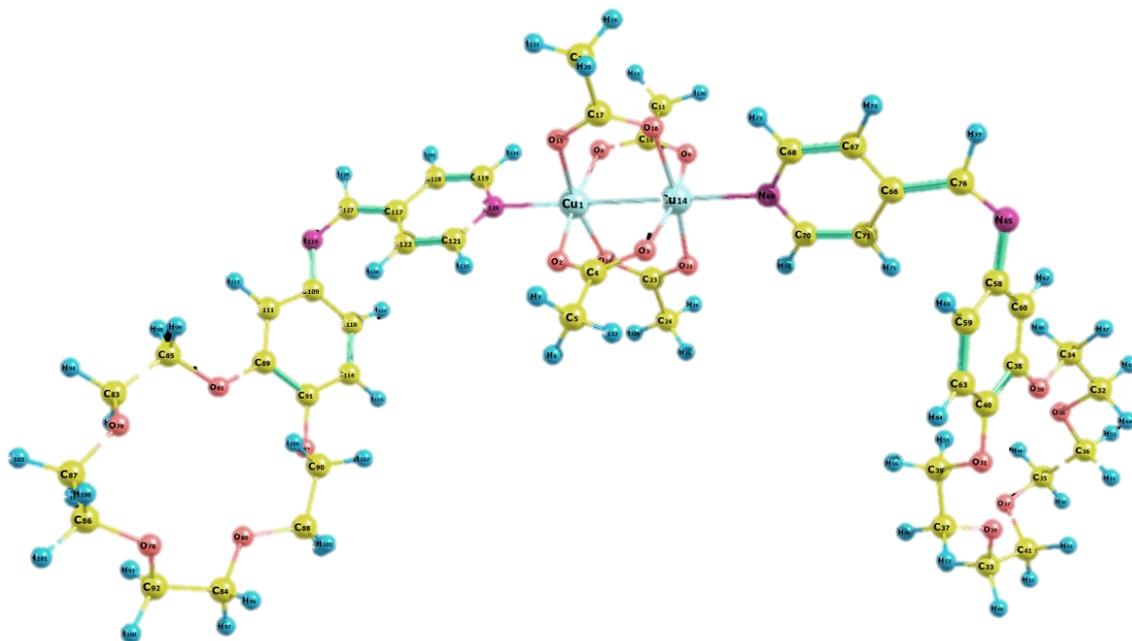
Устойчивость синглетного и триплетного димера Cu<sub>2</sub>(μ-AcO)<sub>4</sub> относительно мономерной формы приведены в таблице 2.

Таблица 2. Устойчивость синглетного и триплетного димера Cu<sub>2</sub>(μ-AcO)<sub>4</sub> относительно мономерной формы

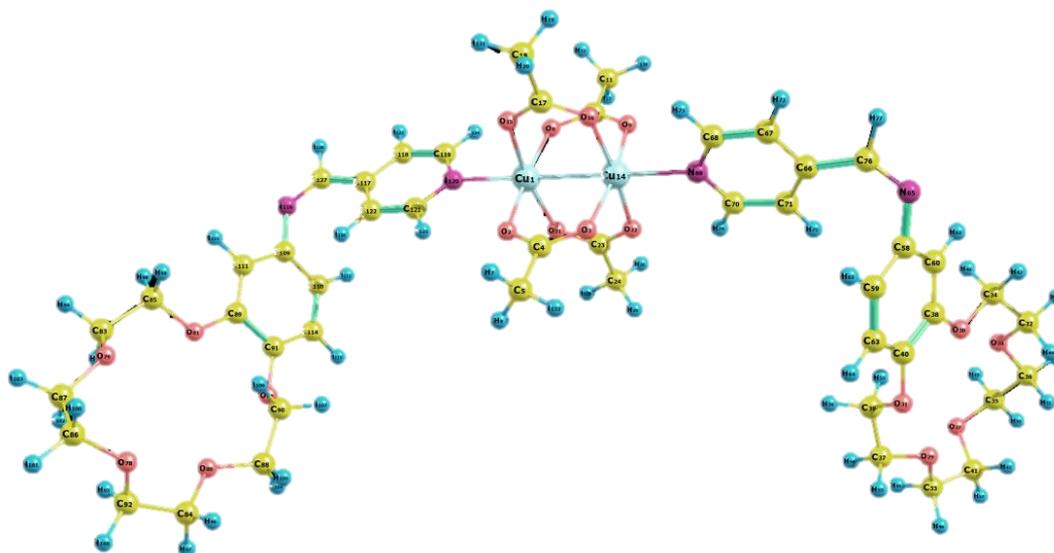
Table 2. Stability of singlet and triplet Cu<sub>2</sub>(μ-AcO)<sub>4</sub> dimers relative to the monomeric form

Соединение	E	E <sub>0</sub>	H	G	S	ΔE	ΔH <sub>0</sub>	ΔH <sub>298</sub>	ΔG <sub>298</sub>	ΔS <sub>298</sub>
	a.u.		kcal·mol <sup>-1</sup>			kcal·mol <sup>-1</sup>				cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Cu(AcO) <sub>2</sub>	-2097,03	-2096,94	69,9	36,8	111,0	-	-	-	-	-
[Cu <sub>2</sub> (μ-AcO) <sub>4</sub> ] (s)	-4194,10	-4193,90	141,2	89,8	172,3	-18,7	-17,0	-15,6	-0,8	-49,7
[Cu <sub>2</sub> (μ-AcO) <sub>4</sub> ] (t)	-4194,11	-4193,91	141,3	90,4	170,5	-21,7	-19,9	-18,4	-3,0	-51,6

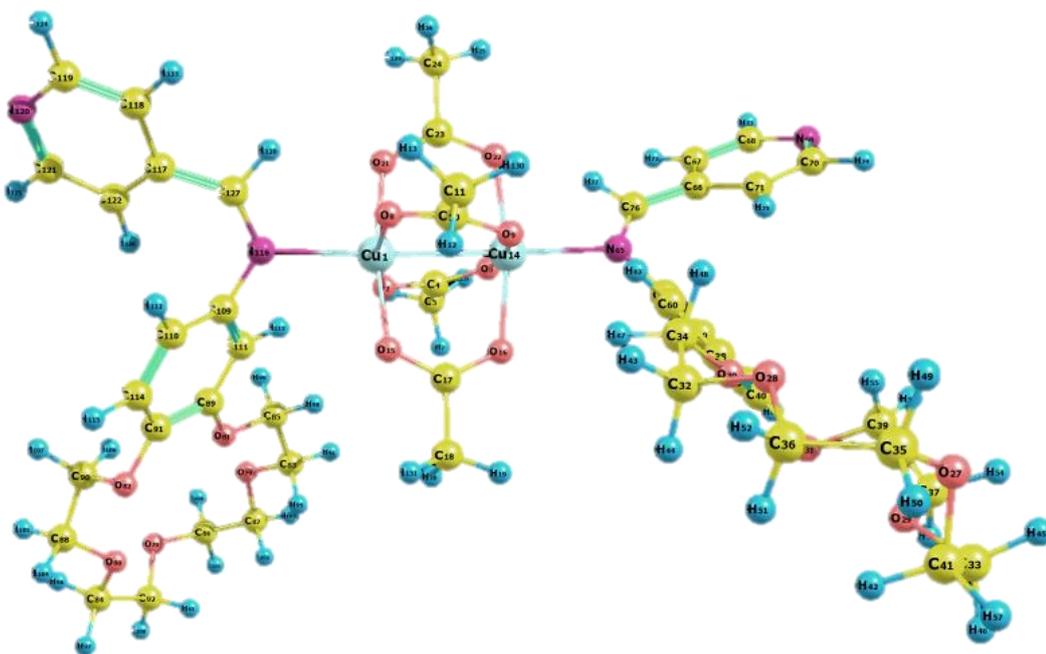
Также были рассчитаны структуры димерных медных комплексов с мостиковыми ацетатными лигандами и апикально-координированными через пиридиновый фрагмент молекулами **1a**,  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (рисунки 4, 5); с теми же лигандами, но координированными через иминовый атом азота,  $(\mathbf{1a}')_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (рис. 6), а также комплекс с лигандами **1a** со смешанной координацией  $(\mathbf{1a})(\mathbf{1a}')[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (рис. 7). Были исследованы синглетные основные состояния этих комплексов.



**Рис. 4.** Структура  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (синглет).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2,64 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-N}) = 2,23 \text{ \AA}$ .  
**Fig. 4.** Structure  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (singlet).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2.64 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-N}) = 2.23 \text{ \AA}$ .

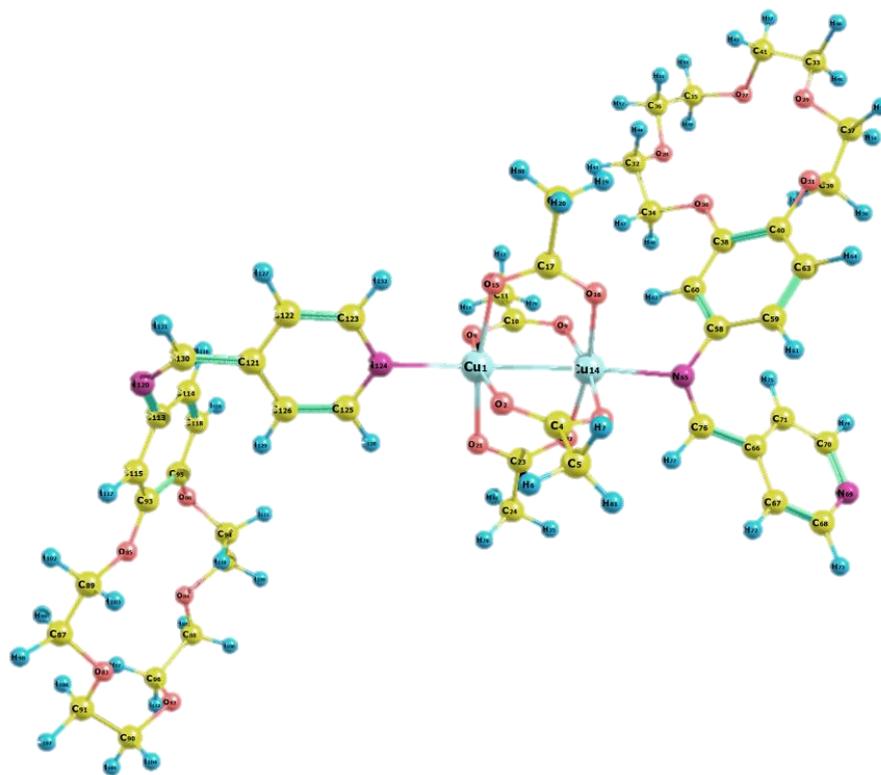


**Рис. 5.** Структура  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (триплет).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2,60 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-N}) = 2,24 \text{ \AA}$ .  
**Fig. 5.** Structure  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (triplet).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2.60 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-N}) = 2.24 \text{ \AA}$ .



**Рис. 6.** Структура  $(1a')_2[Cu_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (синглет).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2,64 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-N}) = 2,28 \text{ \AA}$ .

**Fig. 6.** Structure  $(1a')_2[Cu_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (singlet).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2.64 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-N}) = 2.28 \text{ \AA}$ .



**Рис. 7.** Структура  $(1a)(1a')[Cu_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (синглет).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2,64 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu}^1\text{-N}^{124}) = 2,22 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu}^{14}\text{-N}^{65}) = 2,29 \text{ \AA}$ .

**Fig. 7.** Structure  $(1a)(1a')[Cu_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (singlet).  $d(\text{Cu-Cu}) = 2.64 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu}^1\text{-N}^{124}) = 2.22 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu}^{14}\text{-N}^{65}) = 2.29 \text{ \AA}$ .

Устойчивость комплексов  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ ,  $(\mathbf{1a}')_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  и  $(\mathbf{1a})(\mathbf{1a}')[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  оценивалась относительно суммарной энергии двух свободных молекул  $\mathbf{1a}$  и димерного синглетного ацетата меди(II) без апикальных лигандов  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  (табл. 3). В свою очередь, в условиях расчета димерный ацетат – термодинамически и кинетически предпочтительная форма по сравнению с мономерным ацетатом, как видно из таблицы 2, причем преобладающим является высокоспиновое состояние относительно синглетного комплекса.

**Таблица 3.** Относительная устойчивость комплексов  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ ,  $(\mathbf{1a}')_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ ,  $(\mathbf{1a})(\mathbf{1a}')[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$

**Table 3.** Relative stability of complexes  $(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ ,  $(\mathbf{1a}')_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ ,  $(\mathbf{1a})(\mathbf{1a}')[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$

Соединение	E	E <sub>0</sub>	H	G	S	ΔE	ΔH <sub>0</sub>	ΔH <sub>298</sub>	ΔG <sub>298</sub>	ΔS <sub>298</sub>
	a.u.		kcal·mol <sup>-1</sup>			kcal·mol <sup>-1</sup>				cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (s)	-4194,10	-4193,90	141,2	89,8	172,3	-	-	-	-	-
$\mathbf{1a}$	-1261,05	-1260,65	271,5	218,3	178,4	-	-	-	-	-
sum 2· $\mathbf{1a}$ + $[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (s)	-6716,22	-6715,20	684,2	526,4	529,2	-	-	-	-	-
$(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (s)	-6716,25	-6715,24	686,3	552,3	449,4	-23,8	-22,7	-20,6	3,2	-79,9
$(\mathbf{1a})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (t)	-6716,26	-6715,25	686,5	550,6	455,8	-27,7	-26,5	-24,2	-2,3	-73,4
$(\mathbf{1a}')_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (s)	-6716,25	-6715,23	686,8	551,3	454,3	-21,0	-20,1	-17,5	4,8	-74,9
$(\mathbf{1a})(\mathbf{1a}')[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (s)	-6716,25	-6715,24	686,2	553,0	446,9	-22,4	-21,4	-19,4	5,2	-82,3
$(\mathbf{1a})(\mathbf{1a}')[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ (s)	-6716,26	-6715,24	687,0	550,6	457,2	-26,1	-25,0	-22,2	-0,7	-72,0

Энергии рассчитаны относительно суммарной энергии двух свободных молекул мономера.

Сравнение изменений энергии двух структур комплекса с мономерным ацетатом меди(II) относительно изолированных веществ указывает на предпочтительность структуры  $\mathbf{1b\_v2}$ , где основание Шиффа  $\mathbf{1a}$  координировано на меди атомом азота пиридинового фрагмента. Однако разница в энергиях лежит в пределах энергий изменения конформации молекулы, поэтому можно предположить, что эти две формы комплекса способны сосуществовать в условиях получения. Также заметим, что длина связи N-C в комплексе  $\mathbf{1b\_v2}$  на 0,26 Å меньше, чем в  $\mathbf{1b\_v1}$ .

Анализ источников с исследованиями строения подобных по структуре комплексов с карбоксилатами меди(II) [3–6] позволил предположить возможность существования в комплексах с одним или двумя лигандами  $L_{(12)}[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ , где L – краунэфирный лиганд, апикально координированный на димерном медном ядре, связанном четырьмя ацетатными мостиками. На данном этапе нами были рассмотрены структуры с двумя лигандами,

отвечающими низко- и высокоспиновому состоянию меди (рисунки 4–7). Как видно из таблицы 3, высокоспиновый комплекс **1a** с димерными ацетатом является термодинамически и кинетически более предпочтительным, чем синглетный:  $\Delta\Delta H_0 = -3.8$  ккал/моль,  $\Delta\Delta G_{298} = -5.5$  ккал/моль. Однако разница в энергиях этих комплексов также лежит в конформационном диапазоне, поэтому мы предполагаем, что они сосуществуют в условиях получения. Наблюдаемое уширение сигналов ЯМР можно приписать присутствию высокоспиновой формы, а саму возможность записать спектр ЯМР достаточного качества – низкоспиновой.

В димерных комплексах расстояние между атомами меди  $d_{(s)}(\text{Cu-Cu}) = 2,64$  Å,  $d_{(t)}(\text{Cu-Cu}) = 2,60$  Å; в димере без апикальных лигандов  $d_{(s)}(\text{Cu-Cu}) = 2,45$  Å. Для дигидрата димерного ацетата экспериментально определено значение  $d(\text{Cu-Cu}) = 2,633$  Å [14]. Пиридиновые кольца противоположных лигандов практически перпендикулярны друг другу: диэдральный угол между плоскостями колец составляет для синглета  $\delta_{(s)}^{\text{Py}} = 79,6^\circ$ , для триплета  $\delta_{(t)}^{\text{Py}} = 91^\circ$ , а структура мостиковых лигандов слегка искажена: диэдральный угол между плоскостями противоположных мостиковых карбоксильных групп составляет  $\delta_{(s)}^{\text{AcO}} = 15^\circ$ ,  $\delta_{(t)}^{\text{AcO}} = 1^\circ$ . Для сравнения: в димерном ацетате противоположные карбоксилы лежат в одной плоскости ( $\delta^{\text{AcO}} < 1^\circ$ ) вне зависимости от спинового состояния, а для димера с апикально координированными молекулами метанола  $(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  этот угол составляет порядка  $5^\circ$  для синглетной и порядка  $1,5^\circ$  для триплетной формы.

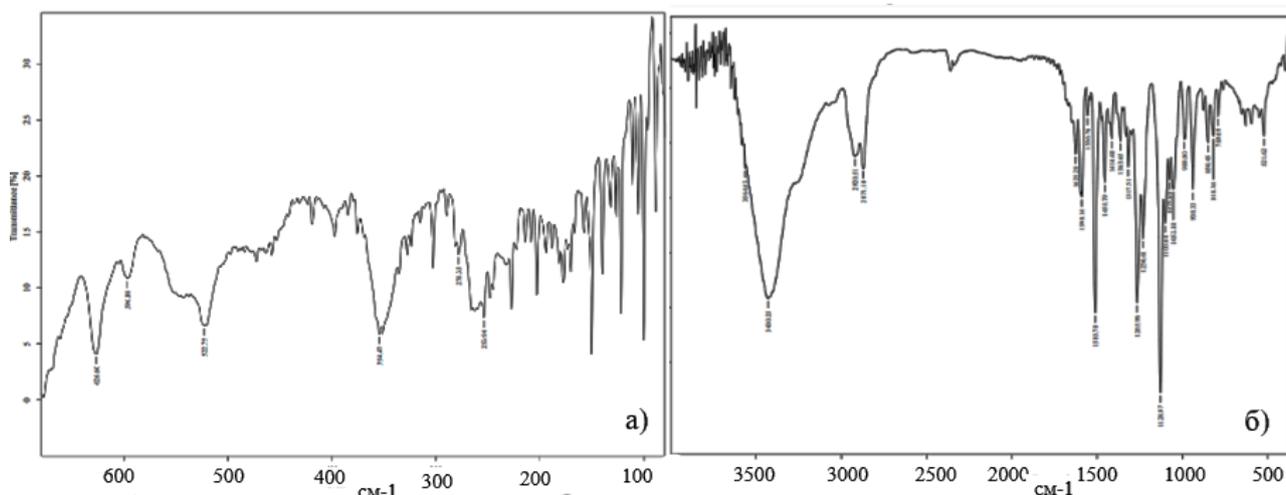
Таким образом, сравнение значений изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса для комплексов с разным типом координации апикальных лигандов позволяет предположить, что наиболее вероятным является высокоспиновый комплекс **1a** с димерными ацетатом.

### ***Исследования структуры медного комплекса методами ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и ЭПР***

Для подтверждения расчетной структуры медного комплекса нами проведены ЯМР, ИК-спектроскопия ближней и дальней областей, элементный анализ, масс-спектрометрия ESI и ЭПР.

ЯМР спектры комплексов имеют уширенные сигналы вследствие парамагнитных примесей меди II.

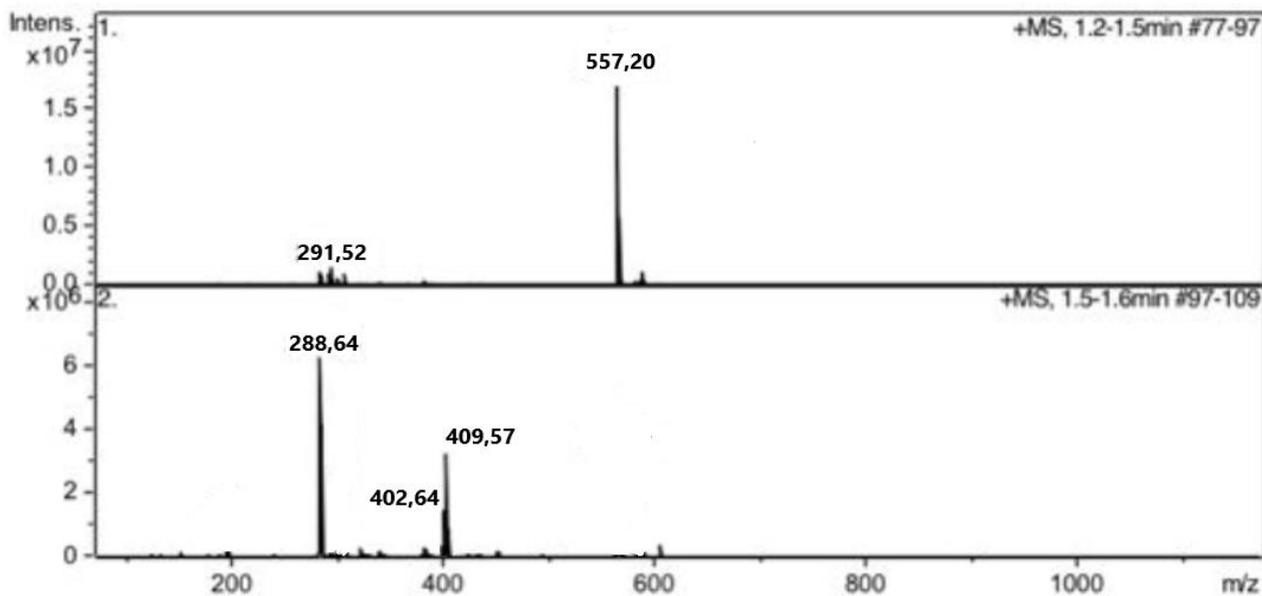
Полосы в ИК спектре (рис.8) при  $3043$  и  $3028$   $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\nu(\text{CH})$  бензольных колец. Широкий пик  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  колебания  $\text{H}_2\text{O}$ . Валентным колебаниям группы  $\text{C}=\text{N}$  соответствует сильная полоса  $1590$   $\text{cm}^{-1}$ . На спектре присутствуют валентные  $\text{Cu-N} = 259$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Cu-O} = 234$   $\text{cm}^{-1}$ , что согласуется с расчетными данными. Также были получены данные ICP-MS: содержание меди составило  $11,0\%$ , что согласуется с расчетными  $11,2\%$ .



**Рис. 8.** ИК спектр комплекса (4-аминобензо-15-крауна-5)-4-пиридинкарбоксальдимина дальняя ИК-область (а), ближняя ИК-область (б).

**Fig. 8.** IR spectrum of the complex (4-aminobenzo-15-crown-5)-4-pyridine carboxaldimine far infrared region (a), near infrared region (b).

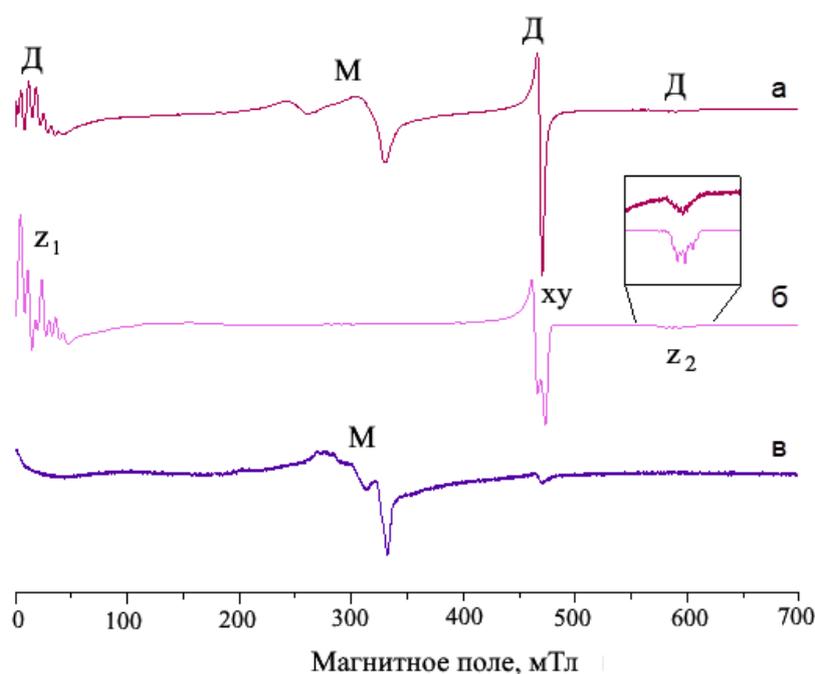
В позитивном режиме ионизации ESI обнаружены следующие фрагменты  $m/z$  (найдено / рассчитано): 557,20 / 557,26, 291,52 / 291,04, которые соответствуют  $(C_{14}H_{19}O_5)(C_6H_7N_2)(CH_3COOH)_2Cu$  и  $(C_6H_7N_2)(CH_3COOH)_2Cu$ . В негативном режиме ионизации обнаружены следующие фрагменты  $m/z$  (найдено / рассчитано): 288,64 / 289,02, 402,64 / 403,02, 409,57 / 409,07, которые соответствуют  $(C_6H_7N_2)(CH_3COOH)_2Cu$ ,  $(C_6H_5N_2)(CH_3COO)_4Cu$  и  $(C_6H_7N_2)(CH_3COOH)_4Cu$ . Данные хорошо коррелируют с расчетными (рис.9).



**Рис. 9.** Масс- спектр ESI медного комплекса (4-аминобензо-15-крауна-5)-4-пиридинкарбоксальдимина  
**Рис. 9.** ESI mass spectrum of the complex (4-aminobenzo-15-crown-5)-4-pyridine carboxaldimine

Спектр ЭПР порошкового образца исследуемого комплекса меди приведен на рисунке 10а. На ряду с ожидаемым сигналом от мономерного комплекса со спином  $S = 1/2$  (отмечен М на рис. 10) в спектре явно присутствует спектр

димерных комплексов в триплетном состоянии со спином  $S = 1$ . Предельно похожий спектр димеров меди наблюдался ранее в статье [16], причем расстояние Cu-Cu примерно  $2,6 \text{ \AA}$  очень близко к предсказанному для нашего комплекса из квантово-химического расчета. Смоделированный спектр с магнитными параметрами  $S = 1$ ,  $D = 0,339 \text{ см}^{-1}$ ;  $E = 0,0027 \text{ см}^{-1}$ ;  $g = [2,061 \ 2,063 \ 2,352]$ ;  $\nu = 9,374053 \text{ ГГц}$ ,  $A_z = 0,0067 \text{ см}^{-1}$  взятые из статьи [16] приведен на рисунке 10б. Необходимо отметить, что этот комплекс обладает нехарактерно большой величиной расщепления в нулевом поле примерно  $0,34$ , что в сравнении с расстоянием между атомами меди указывает на то, что наряду с диполь-дипольным вкладом в данном комплексе имеется существенный вклад от изотропного обменного взаимодействия. Несмотря на сравнимую амплитуду линий мономеров и димеров, значительная протяженность спектра димеров по магнитному полю означает, что основное количество комплекса находится в димерном состоянии.



**Рис. 10.** Спектры ЭПР: (а) Порошковый спектр исследуемого комплекса. (б) Смоделированный спектр димера комплекса меди со спиновым состоянием  $S = 1$ ,  $D = 0,339 \text{ см}^{-1}$ ,  $E = 0,0027 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = [2,061 \ 2,063 \ 2,352]$ ,  $\nu = 9,374053 \text{ ГГц}$ ,  $A_z = 0,0067 \text{ см}^{-1}$  параметры взяты из статьи [1]. (в) Спектр изолированного в стеклюющемся растворителе комплекса меди.

**Fig. 10.** EPR spectra: (a) Powder spectrum of the studied complex. (б) Simulated spectrum of the dimer of the copper complex with the spin state  $S = 1$ ,  $D = 0.339 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.0027 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = [2.061 \ 2.063 \ 2.352]$ ,  $\nu = 9.374053 \text{ GHz}$ ,  $A_z = 0.0067 \text{ cm}^{-1}$  parameters are taken from the article [1]. (в) Spectrum of the copper complex isolated in a glassy solvent.

На рис 10в приведен спектр изолированного в стеклюющемся растворителе комплекса меди, на нем М и Д отмечаются линии мономера и димера соответственно. На смоделированном спектре указаны линии, соответствующие каноническим ориентациям комплекса. Но в твердом растворе в органическом растворителе 2-метилтетрагидрофуране спектры мономеров присутствуют, а спектры димеров практически не наблюдаются (рис.1в).

Таким образом, результаты ЭПР исследования находятся в качественном соответствии с ранее сделанными выводами и квантово-химическими расчетами. Однозначно показано формирование связанного димерного комплекса в триплетном основном состоянии.

**Оценка и исследование биологической активности комплекса ацетата меди(II) с (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксаммином**

В целях предварительной оценки биологической активности полученных соединений были использованы технологии компьютерного моделирования (программный продукт PASS), данные приведены в таблице 4. Выявлено, что синтезированный медный комплекс с высокой долей вероятности может быть хемосенсибилизатором, антибиотиком, способен обладать противоопухолевым эффектом.

**Таблица 4.** Биологическая активность полученных в работе соединений *in silico*

**Table 4.** Biological activity of the compounds obtained in this work *in silico*

Соединение	Pa	Pi	Вид активности
1b	0,843	0,005	Никотиновый ацетилхолиновый рецептор
	0,843	0,007	Ингибитор гликозилфосфатидилинозитолфосфолипазы D
	0,819	0,004	Ингибитор Холестантриол-26-монооксигеназы
	0,786	0,039	Препарат для лечения фобических расстройств
	0,740	0,013	Антибиотик
	0,540	0,003	Противоопухолевый препарат
1a	0,756	0,017	Ингибитор киназы $\beta$ -адренорецепторов
	0,756	0,017	Ингибитор киназы рецепторов, связанных с G-белком
	0,726	0,010	Регулятор метаболизма нуклеотидов
	0,668	0,013	Ингибитор инсулина

Для проверки прогноза нами проведена оценка противоопухолевой активности *in vitro* полученных соединений, с использованием МТТ-теста [15] на клеточных линиях (карцинома толстой кишки НСТ-116; карцинома простаты РС-3; карцинома легкого А549; аденокарцинома молочной железы МСF-7; Т-клеточный лимфобластный лейкоз Jurkat). Соединение считали цитостатически активным, если оно вызывало подавление роста клеток более 50% (табл. 5).

**Таблица 5.** Ингибирование роста клеток синтезированных соединений

**Table 5.** Inhibition of cell growth by synthesized compounds

Концентрация 100 мкМ	Ингибирование роста клеточных линий*, %				
	РС-3	МСF-7	А549	НСТ-116	Jurkat
1a	8	16	14	39	44
1b	50	65	54	15	60

\*Погрешность – 3%. Для массива данных среднее значение находится в диапазоне  $[x-1,43, x+1,43]$ .

Выявлена противоопухолевая активность полученного медного комплекса **1b** против карциномы простаты PC-3; карциномы легкого A549; аденокарциномы молочной железы MCF-7; Т-клеточного лимфобластного лейкоза Jurkat.

Также *in vitro* нами была подтверждена антибактериальная активность и **1a** и **1b** против некоторых штаммов бактерий (табл. 6). Исследование проводили чашечным методом на МПА (мясопептонном агаре): в лунки размером 8×8 вносили по 50 мкл образца (50 мкг в 1 мл). Образцы растворяли в 1% DMSO.

**Таблица 6.** Зоны задержки роста штаммов тест-культур  
**Table 6.** Zones of growth inhibition of test culture strains

№ образца	Соединение	Штаммы тест-культур, зоны задержки роста**, мм			
		Micrococcus luteus +	Staphylococcus aureus +	Escherihia coli -	Pseudomonas aeruginosa
1	1a	21×21	18×18	12×12	17×17
2	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	19×19	18×18	16×16	15×15
3	1b	25×25	24×24	21×21	18×18

\*\*Погрешность – 1 мм. Для массива данных среднее значение находится в диапазоне  $[x-1,24, x+1,24]$ .

Зоны задержки роста, диаметр которых превышает 20 мм, для медного комплекса **1b** свидетельствуют о высокой чувствительности микроорганизмов к испытываемой концентрации антимикробного вещества, что хорошо соотносится с теоретическими расчетами программного комплекса.

Также с применением сервиса GUSAR определена возможная токсичность синтезированных реактивов. Все соединения относятся к малотоксичным и практически нетоксичным веществам, что соответствует 4 и 5 классу токсичности по классификации К.К. Сидорова и по классификации ОЭСД.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных расчетов строения комплекса ацетата меди(II) с (4-аминобензо-15-краун-5)-4-пиридинкарбоксаммина выявлены приоритетные димерные структуры соединения, что подтверждено показателями энтропии и энергии Гиббса. Расчетные данные подтверждены спектрами ЭПР, показано формирование связанного димерного комплекса в триплетном основном состоянии. В целях предварительной оценки биологической активности полученных соединений были использованы технологии компьютерного моделирования – программа PASS. Выявленные возможности применения данного соединения в качестве антибактериального и противоопухолевого соединения подтверждены экспериментально. Показана противоопухолевая активность полученного медного комплекса против карциномы простаты PC-3; карциномы легкого A549; аденокарциномы молочной железы MCF-7; Т-

клеточного лимфобластного лейкоза Jurkat. Также экспериментально подтверждена антимикробная активность комплекса в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) микроорганизмов, что полностью подтверждает результаты программного моделирования в PASS.

*Работа по синтезу выполнена при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт». Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования НИЦ «Курчатовский институт» при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023.*

*ЭПР исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание: № 124013100858-3.*

#### ACKNOWLEDGEMENT

*Synthetic work was carried out with the financial support of the National Research Center “Kurchatov Institute”. Analytical studies were carried out using scientific equipment of the National Research Center “Kurchatov Institute” with financial support of the project by the Russian Federation represented by the Ministry of Education and Science of Russia, Agreement No. 075-15-2023-370 dated 02/22/2023.*

*The EPR study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, state assignment: No. 124013100858-3.*

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

#### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

#### Список литературы:

1. Tso W.W., Fung W.-P., Tso M. Y. (1981). Variability of crown ether toxicity. *J. Inorg. Biochem.*, 14(3), 237. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)80003-3)
2. Tso W.W., Fung W.-P. (1980). Intracellular potassium level: possible trigger for bacterial logarithmic growth. *Inorganica Chimica Acta*. 46, 33. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84130-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84130-4).
3. Leevy W.M., Weber M.E., Gokel M.R., Hughes-Strange G.B., Daranciang D.D., Ferdani R., Gokel G.W. (2005). Correlation of bilayer membrane cation transport and biological activity in alkyl-substituted lariat ethers. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 9(3), 1647. <https://doi.org/10.1039/B418194H>.
4. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Блохина Л.И., Ретивов В.М. (2020). Биологическая активность краун-эфиров и их металлокомплексов. *Химическая безопасность*, 4(2), 80–100. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006>.

5. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Ретивов В.М., Белусь С.К., Гроховский В.В. (2015) Синтез и свойства макрогетероциклических азометинов на основе 4-аминобензо-15-крауна-5. *Журнал общей химии*, 85(12), 2041–2048 <https://doi.org/10.1134/S1070363215120191>.
6. Shubert V.A., Zwier T.S. (2007). IR–IR–UV Hole-Burning: Conformation Specific IR Spectra in the Face of UV Spectral Overlap. *J. Phys. Chem. A*, 111(51), 13283–13286. <https://doi.org/10.1021/jp0775606>.
7. Laikov D.N. (1997). Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chemical Physics Letters*, 281, 151–156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2).
8. Logacheva N.M., Baulin V.E., Tsvadze A. Yu., Pyatova E.N. (2009). Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and Na(I) complexes of a hybrid ligand 4'-(4''-benzo-15-crown-5)-methyloxy-2,2':6',2''-terpyridine. *Dalton Transactions*, 14, 2482–2489. <https://doi.org/10.1039/b819805e>.
9. Semyonov O., Lyssenko K.A., Safin D.A. (2019). Copper(II) acetate structures with benzimidazole derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 488, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.054>.
10. Carlin R. (2012). *Magnetochemistry*. 5.4. P. 77–82. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>.
11. Ahmed I.Y., Abu-Hijleh A.L. (1982). Monomer and dimer complexes of copper(II) acetate with pyridine and picolines. Part I. Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 61, 241–246. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89147-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89147-1).
12. Alexandru M.-G., Cirkovic Velickovic T., Jitaru I., Grgurić-Sipka S., Draghici C. (2010). Synthesis, characterization and antitumor activity of Cu(II), Co(II), Zn(II) and Mn(II) complex compounds with aminothiazole acetate derivative. *Open Chemistry*, 8(3), 639–645. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0022-2>.
13. Barwiolek M., Kaczmarek-Kedziera A., Muziol T., Jankowska D., Jezierska J., Bieńko A. (2020). Dinuclear Copper(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 2-Hydroxy-5-Methylisophthalaldehyde and Histamine or 2-(2-Aminoethyl)pyridine and Their Application as Magnetic and Fluorescent Materials in Thin Film Deposition. *Int. J. Mol. Sci.*, 21(13), 4587. <https://doi.org/10.3390/ijms21134587>.
14. Evans W. J., Hain J.H., Broomhall-Dillard R.N.R., Ziller J.W. (1999). STRUCTURAL STUDIES OF THE COPPER(II) ACETATE COMPLEXES  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pyridine})_3$  AND  $\text{Cu}_6(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-OCMe}_3)_6$ . *Journal of Coordination Chemistry*, 47, 199–209. <https://doi.org/10.1080/00958979908023054>.
15. Яковлев Д.С., Султанова К.Т., Золотова Е.А., Гасайниева А.Г., Спасов А.А. Оптимизация МТТ-теста для определения цитотоксичности новых химических соединений на клеточной линии MCF-7. *Волгоградский научно-медицинский журнал*. 65(1), 8–61. <https://doi.org/10.24412/1995-7225-2020-1-58-61>.
16. Jezierska, J., Kokozay, V. & Ożarowski, A. EPR studies of spin-spin interactions between Cu(II) centers in dimeric, hexameric and homo- and heteronuclear tetrameric complexes. *Res Chem Intermed* 33, 901–914 (2007). <https://doi.org/10.1163/156856707782169381>.

## References:

1. Tso, W. W., Fung, W.-P. & Tso, M. Y. (1981). Variability of crown ether toxicity. *J. Inorg. Biochem.* 14(3), 237. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)80003-3).
2. Tso, W.W. & Fung, W.-P. (1980). Intracellular potassium level: possible trigger for bacterial logarithmic growth. *Inorganica Chimica Acta*. 46, 33. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84130-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84130-4).
3. Leevy, W.M., Weber, M.E., Gokel, M.R., Hughes-Strange, G.B., Daranciang, D.D., Ferdani, R. & Gokel, G.W. (2005). Correlation of bilayer membrane cation transport and biological activity in alkyl-substituted lariat ethers. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 9(3), 1647. <https://doi.org/10.1039/B418194H>.

4. Sadovskaya, N.Yu., Glushko, V.N., Blokhina, L.I. & Retivov, V.M. (2020). Biological activity of crown ethers and their metal complexes. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety*, 4(2), 80–100 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006>.
5. Sadovskaya N.Yu., Glushko V.N., Retivov V.M., Belus S.K., Grokhovsky V.V. (2015) Synthesis and properties of macroheterocyclic azomethines based on 4-aminobenzo-15-crown-5. *Journal of General Chemistry*, 85(12), 2771–2777 <https://doi.org/10.1134/S1070363215120191>.
6. Shubert, V.A. & Zwier, T.S. (2007). IR–IR–UV Hole-Burning: Conformation Specific IR Spectra in the Face of UV Spectral Overlap. *J. Phys. Chem. A*, 111(51), 13283–13286. <https://doi.org/10.1021/jp0775606>.
7. Laikov, D.N. (1997). Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chemical Physics Letters*, 281, 151–156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2).
8. Logacheva, N.M., Baulin, V.E., Tsivadze, A. Yu. & Pyatova, E.N. (2009). Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and Na(I) complexes of a hybrid ligand 4'-(4'''-benzo-15-crown-5)-methyloxy-2,2':6',2''-terpyridine. *Dalton Transactions*, 14, 2482–2489. <https://doi.org/10.1039/b819805e>.
9. Semyonov O., Lyssenko K.A., Safin D.A. (2019). Copper(II) acetate structures with benzimidazole derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 488, 238–245.
10. Carlin, R.L. (2012). *Magnetochemistry*. 5.4. P. 77–82. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>.
11. Ahmed, I.Y. & Abu-Hijleh, A.L. (1982). Monomer and dimer complexes of copper(II) acetate with pyridine and picolines. Part I. Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 61, 241–246. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89147-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89147-1).
12. Alexandru, M.-G., Cirkovic Velickovic, T., Jitaru, I., Grgurić-Sipka, S. & Draghici, C. (2010). Synthesis, characterization and antitumor activity of Cu(II), Co(II), Zn (II) and Mn(II) complex compounds with aminothiazole acetate derivative. *Open Chemistry*, 8(3), 639–645. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0022-2>.
13. Barwiolek, M., Kaczmarek-Kedziera, A., Muziol, T., Jankowska, D., Jezierska, J. & Bieńko, A. (2020). Dinuclear Copper(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 2-Hydroxy-5-Methylisophthalaldehyde and Histamine or 2-(2-Aminoethyl)pyridine and Their Application as Magnetic and Fluorescent Materials in Thin Film Deposition. *Int. J. Mol. Sci.*, 21(13), 4587. <https://doi.org/10.3390/ijms21134587>.
14. Evans, W. J., Hain, J.H., Broomhall-Dillard, R.N.R. & Ziller, J.W. (1999). STRUCTURAL STUDIES OF THE COPPER(II) ACETATE COMPLEXES  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pyridine})_3$  AND  $\text{Cu}_6(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-OCMe}_3)_6$ . *Journal of Coordination Chemistry*, 47, 199–209. <https://doi.org/10.1080/00958979908023054>.
15. Yakovlev, D.S., Sultanova, K.T., Zolotova, E.A., Gasaynieva, A.G. & Spasov, A.A. Optimization of the MTT test to determine the cytotoxicity of new chemical compounds on the MCF-7 cell line. *Volgogradskiy nauchno-meditsinskiy zhurnal = Volgograd scientific and medical journal*. 65(1), 8–61 (in Russ). <https://doi.org/10.24412/1995-7225-2020-1-58-61>.
16. Jezierska, J., Kokozay, V. & Ożarowski, A. EPR studies of spin-spin interactions between Cu(II) centers in dimeric, hexameric and homo- and heteronuclear tetrameric complexes. *Res Chem Intermed* 33, 901–914 (2007). <https://doi.org/10.1163/156856707782169381>.



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27004

**Мицеллярный катализ щелочного гидролиза ацилсодержащих соединений и эффективность солюбилизации реагентов организованными микрогетерогенными системами**

*И. А. Белоусова<sup>1</sup>, А. А. Котенко<sup>1</sup>, Т. С. Гайдаш<sup>1</sup>,  
Т. М. Прокопьева<sup>1</sup>, В. А. Михайлов<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» Донецк, Россия,  
e-mail: [mikhail0vvasilii@yandex.ru](mailto:mikhail0vvasilii@yandex.ru)

Поступила в редакцию 19.10.2024 г.; после доработки 04.11.2024 г., принята в печать 11.11.2024 г.

**Аннотация** – В рамках псевдофазной распределительной модели проанализированы физико-химические характеристики щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот в организованных микрогетерогенных системах на основе ди- и монокатионных ПАВ. С учетом констант связывания реагентов и констант скорости реакции второго порядка для взаимодействия гидроксид-иона с эфирами в воде и мицеллярной псевдофазе оценены вклады эффектов концентрирования реагентов и изменения реакционной способности НО-аниона в наблюдаемое увеличение скорости щелочного гидролиза ( $k_{\text{набл.}}$ , мицеллярный катализ). Показано, что определяющий вклад вносит «тривиальный» эффект концентрирования, обеспечивающий рост  $k_{\text{набл.}} \geq 10\text{--}100$  раз.

*Ключевые слова:* ацилсодержащие субстраты, димерные катионные ПАВ, щелочной гидролиз, мицеллярный катализ.

Materials with new functional properties

UDC 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27004

**Micellar catalysis of alkaline hydrolysis of acyl-containing compounds and the effectiveness of solubilization of reagents by organized microheterogenic systems**

*Irina A. Belousova<sup>1</sup>, Alla A. Kotenko<sup>1</sup>, Tatiana S. Gaidash<sup>1</sup>,  
Tatiana M. Prokopieva<sup>1</sup>, and Vasilii A. Mikhailov<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>“L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, Russia,  
e-mail: [mikhail0vvasilii@yandex.ru](mailto:mikhail0vvasilii@yandex.ru)

Received: September 19, 2024; Revised: November 4, 2024, Accepted: November 11, 2024

**Abstract** – The physicochemical characteristics of the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethylphosphonic, diethylphosphoric and toluenesulfonic acids in organized microheterogenic systems based on di- and monocationic surfactants are analyzed within the framework of a pseudophase distribution model. Taking into account the binding constants of the reagents and the rate constants of the second-order reaction for the interaction of the hydroxide ion with esters in water and the micellar pseudophase, the contributions of the effects of reagent concentration and changes in the reactivity of the HO<sup>-</sup>-anion to the observed increase in the rate of alkaline hydrolysis ( $k_{obs}$ , micellar catalysis) are estimated. It has been demonstrated that the determining contribution is made by the "trivial" concentration effect, which ensures growth in  $k_{obs} \geq 10$ –100 times.

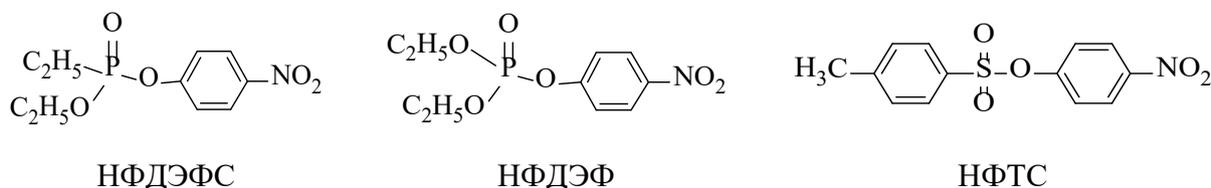
*Keywords:* acyl substrates, dicationic surfactants, base catalyzed hydrolysis, micellar catalysis.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует целый ряд химически активных компонентов, быстро и необратимо расщепляющих субстраты-экоотоксиканты [1–8]. Однако, проблема поиска и конструирования реагентов для разложения и утилизации пестицидов, отравляющих веществ, создания индивидуальных средств защиты остается актуальной, и связано это, прежде всего со следующими обстоятельствами: все возрастающей угрозой техногенных аварий и актов террористического воздействия.

Мицеллярный катализ – наиболее яркий и интенсивно изучаемый пример влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) в организованных микрогетерогенных средах (ОМС) на скорость органических реакций [1–5]. Щелочной гидролиз – один из примеров увеличения скорости реакций нуклеофильного замещения в ОМС. При этом рост скорости зачастую довольно значителен и может приближаться к таковому для ферментативных процессов. В настоящее время можно считать правилом – взаимодействие HO<sup>-</sup>-аниона с эфирами фосфоновых, фосфорных, карбоновых кислот (модельными аналогами экоотоксикантов) и т.п. катализируется мицеллами катионных ПАВ [6–10].

Ранее нами в рамках псевдофазной распределительной модели (ПРМ) проанализировано влияние структурных факторов – строения полярной группы, мостикового звена, длины алкильного заместителя – на реакционную способность гидроксид-иона в ОМС по отношению к модельным аналогам экоотоксикантов ацилсодержащим соединениям, рис. 1 (4-нитрофениловые эфиры фосфоновой – НФДЭФС, фосфорной – НФДЭФ, толуолсульфоновой – НФТС кислот) [11–16].



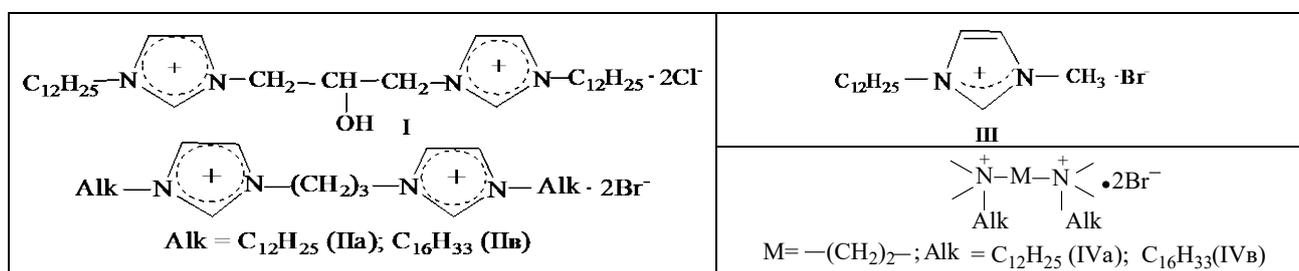
**Рис. 1.** Структурные формулы субстратов НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС.

**Fig. 1.** Structure substrates NPDEPN, NPDEP and NPOTos.

Несомненным достоинством использования ОМС является возможность проводить щелочной гидролиз в более «мягких» экспериментальных условиях, чем в воде (температура, кислотность среды, интервалы концентраций и т.д.).

Варьирование структуры ПАВ и, следовательно, мицелл, образующих ОМС, сопровождается изменением величины мицеллярных эффектов. Это является, прежде всего, следствием различий в эффективности сольubilизации реагентов, полярности микроокружения, стерических факторах, что находит свое отражение в соответствующих физико-химических параметрах, характеризующих процесс щелочного гидролиза [6–16].

В настоящем сообщении предпринята попытка количественно оценить значимость эффектов концентрирования реагентов и изменения реакционной способности  $\text{HO}^-$ -аниона по отношению к НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС при переносе процесса щелочного гидролиза из воды в мицеллярную псевдофазу моно- и дикатионных ПАВ (рис. 2). Подобный подход должен позволить установить вклад указанных факторов в наблюдаемое ускорение и обоснованно осуществлять структурную модификацию ПАВ.



**Рис. 2.** Структурные формулы димерных катионных (I–II) и мономерного (III) ПАВ.

**Fig. 2.** Structure of dimeric cationic (I–II) and monomeric (III) surfactants.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза димерных имидазолиевых ПАВ приведены в [5, 9, 10]. Мономерный имидазолиевый ПАВ получен, как описано в [11]. Коммерческие препараты НФДЭФС и НФДЭФ с содержанием основного вещества  $\geq 90\%$  использовали без очистки, а НФТС синтезировали согласно [17]. Неорганические реактивы квалификации «ч.д.а.» и «ос.ч.» использовали без дополнительной очистки. Структура мономерного и димерных ПАВ подтверждена данными элементного анализа и спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ , записанными на спектрометре Bruker Avance II-400 (400МГц), внутренний стандарт – ТМС.

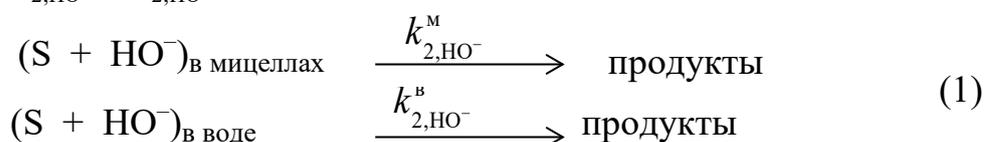
Все растворы реагентов готовились на бидистиллированной воде перед каждой серией кинетических экспериментов. Для поддержания постоянного рН использовали буферные растворы тетрабората натрия, ионная сила не фиксировалась. Контроль за ходом реакции осуществлялся по накоплению 4-нитрофенолят-иона ( $\lambda$  400–420 нм) с применением спектрофотометра «Genesys 10SUV-VIS» (Thermo Electron Corp.) при  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и  $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Кислотность среды определяли до и после каждого кинетического опыта, используя рН-метр Metrohm 744. Если изменение рН после завершения эксперимента превышало 0,05 единиц рН, то подобные результаты во внимание не принимались. Константы скорости псевдопервого порядка ( $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ ) находили из изменения оптической плотности во времени из линейной зависимости

$\ln(A_\infty - A_\tau) = \ln(A_\infty - A_0) - k_{\text{набл.}} \cdot \tau$ , где  $A_0$ ,  $A_\tau$  и  $A_\infty$  – оптические плотности в момент времени  $t=0$ ,  $t=t_i$  и по завершению реакции соответственно. Во всех кинетических опытах начальная концентрация субстрата была много меньше начальной концентрации нуклеофильного реагента ( $[S]_0 \ll [\text{Nu}]_0$ , где S – субстрат, Nu – нуклеофил).

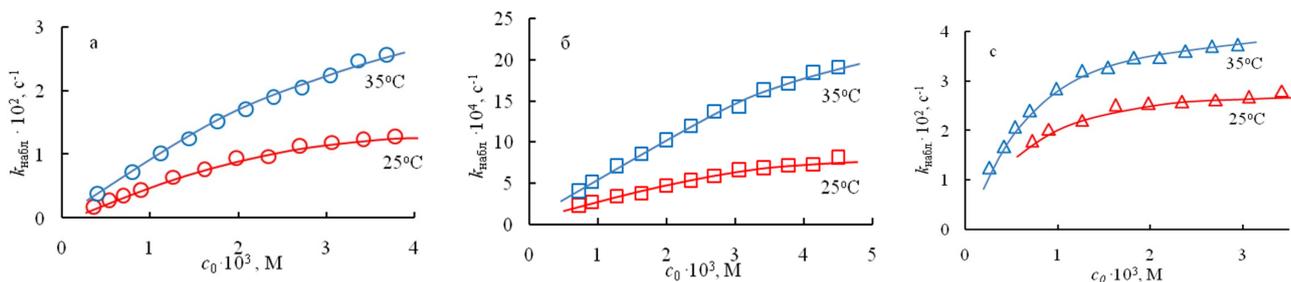
Экспериментальные данные обработаны по методу наименьших квадратов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние концентраций ди- (I, II) и монокатионного (III) ПАВ на скорость расщепления эфиров представлено на рисунке 3. Гидролиз изученных субстратов протекает по двум параллельным маршрутам – реакциям в мицеллярной и водной фазах (схема 1) с константами скорости реакции второго порядка ( $k_{2,\text{HO}^-}^M$  и  $k_{2,\text{HO}^-}^B$ ,  $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$ ).



Продуктами расщепления эфиров в мицеллярной и водной фазе являются 4-нитрофенолят-ион и соответствующая кислота.



**Рис. 3.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл.}}$ ,  $\text{c}^{-1}$ ) от концентрации I ( $c_0$ , M) для щелочного гидролиза НФДЭФС (а), НФДЭФ (б), НФТС (с) при 25°C (красные кривые) и 35°C (синие кривые)

**Fig. 3.** Dependence of the observed rate constants ( $k_{\text{obs.}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) on the concentration I ( $c_0$ , M) for alkaline hydrolysis of NPDEPN (a), NPDEP (b), NPOTos (c) at 25°C (red curves) and 35°C (blue curves)

Перенос реакции из водной фазы в мицеллярную (рис. 3) может быть аппроксимирован при помощи коэффициентов распределения реагирующих соединений:  $P_s = [S]_M / [S]_B$  для субстрата и  $P_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-]_M / [\text{HO}^-]_B$  для гидроксид-иона. Экспериментально наблюдаемая скорость должна учитывать скорости реакций в водной и мицеллярной фазах. Полагая, что расщепление субстрата не нарушает распределение реагентов между псевдофазами, а объемная доля мицеллярной фазы ( $c \cdot V_M$ ;  $c = c_0 - \text{ККМ}$ , M (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования,  $V_M$ ,  $\text{M}^{-1}$  – парциальный мольный объем) не превышает 1-2% от общего объема системы в рамках псевдофазной распределительной модели наблюдаемая константа скорости ( $k_{\text{набл.}}$ ,  $\text{c}^{-1}$ ) соответственно равна [18]:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/V_{\text{M}})K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{HO}^-}c)} \cdot [\text{HO}^-]_0 = \frac{k_{\text{M}} \cdot K_{\text{S}} \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{HO}^-}c)} \cdot [\text{HO}^-]_0, \quad (2)$$

где  $K_{\text{S}} \approx P_{\text{S}} \cdot V_{\text{M}}$  и  $K_{\text{HO}^-} \approx P_{\text{HO}^-} \cdot V_{\text{M}}$ ,  $\text{M}^{-1}$  – константы связывания субстрата и нуклеофила;  $k_{\text{M}} = (k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/V_{\text{M}})$ ,  $\text{c}^{-1}$  – приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах.

Соответствующие физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в мицеллах димерных катионных ПАВ I, II и мономерного III; вода, pH 11,0, 25°C и вода, pH 10,68, 35°C

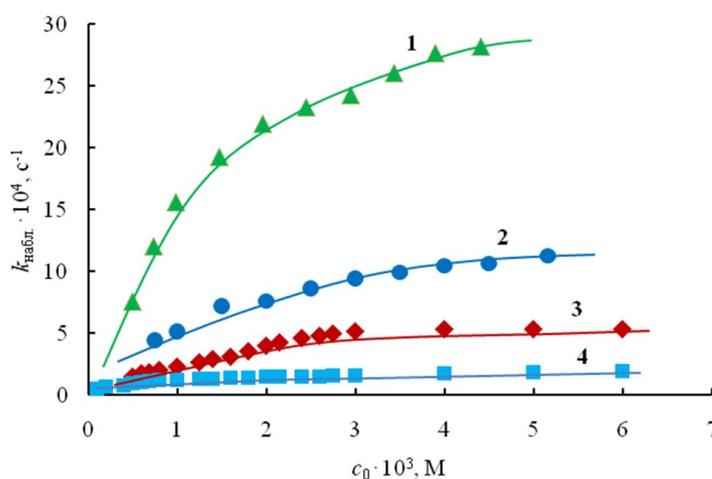
**Table 1.** Physico-chemical parameters of NPDEPN, NPDEP and NPOTos base catalyzed hydrolysis in micelles of dicationic surfactants I, II and monomeric III, water, pH 11,0, 25°C and water, pH 10,68, 35°C

ПАВ	Субстрат	t, °C	$K_{\text{S}}, \text{M}^{-1}$	$k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}/k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}, \Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta = \Delta_1 \cdot \Delta_2$	$(k_{\text{набл.}}^{\text{M}}/k_{\text{набл.}}^{\text{B}})_{\text{макс}}$	$(k_{\text{набл.}}^{\text{M}})_{\text{макс}}, \text{c}^{-1}$
I	НФДЭФС	25	170	0,64	4,27	29,7	127	100	0,015
		35	86	1,98	7,62	23	167	100	0,026
	НФДЭФ	25	190	0,033	4,13	30,7	127	100	$8,1 \cdot 10^{-4}$
		35	57	0,18	8,18	20,1	165	87	$1,92 \cdot 10^{-3}$
	НФТС	25	1530	0,73	81	46,1	3740	3330	0,031
		35	1700	0,81	36	46,7	1680	1670	0,0373
II	НФДЭФС	25	310	0,033	0,22	34,8	7,7	7,5	$1,12 \cdot 10^{-3}$
		35	230	0,10	0,39	32,3	12,4	11,6	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	НФДЭФ	25	230	0,0044	0,55	32,8	18,0	13,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$
		35	390	0,0052	0,24	36,7	8,7	8,4	$1,85 \cdot 10^{-4}$
	НФТС	25	5140	0,0055	0,61	51,8	31,6	31,0	$2,8 \cdot 10^{-4}$
		35	2220	0,0107	0,48	48,1	23,0	23,0	$5,15 \cdot 10^{-4}$
III	НФДЭФС	25	65	0,64	0,43	31,0	13,3	12,3	$1,85 \cdot 10^{-3}$
		35	21	0,15	0,58	18,2	10,5	12,3	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	НФДЭФ	25	32	0,0056	0,70	15,3	10,7	8,9	$7,1 \cdot 10^{-5}$
		35	16	0,015	0,68	15,6	10,6	11,4	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	НФТС	25	270	0,0035	0,39	49,4	19,5	18,9	$1,7 \cdot 10^{-4}$
		35	310	0,0072	0,32	34,8	11,1	15,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Константы скорости щелочного гидролиза в воде при 35°C соответственно равны: НФДЭФС  $k_2^{\text{B}} = 0,26 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ , НФДЭФ  $k_2^{\text{B}} = 0,022 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ , НФТС  $k_2^{\text{B}} = 0,0224 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ . Величина  $K_{\text{HO}^-}$ ,  $\text{M}^{-1}$  варьировалась от 30 до 60.

Детальный анализ кинетического поведения гидроксид-иона в реакциях щелочного гидролиза эфиров 4-нитрофенола в ОМС показал, что наиболее существенное влияние на мицеллярные эффекты как димерных, так и мономерных ПАВ оказывают [11–17]:

- количество углеродных звеньев алкильного заместителя: с ростом цепи увеличивается  $k_{\text{набл.}}$  (рис. 4);
- гидрофобность субстрата: чем более гидрофобен субстрат, тем эффективнее его сольubilизация (ср.  $K_s$  в табл.);
- структура мостикового звена: число метиленовых звеньев, функционализация мостика, например, введение гидроксильной группы, сопровождаемое изменением строения мицеллы, насыщенности мицеллярной псевдофазы молекулами воды [10];
- строение полярной группы: имидазолиевые ПАВ приводят к более значительному росту  $k_{\text{набл.}}$ , чем тетраалкиламмониевые (IV), что является следствием изменения полярности микроокружения (рис. 4) [12].



**Рис. 4.** Зависимости наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл.}}, s^{-1}$ ) от концентрации имидазолиевых IIb (1), IIa (2) (pH 11,0) и тетраалкиламмониевых IVb (3), IVa (4) (pH 10,0) ПАВ для щелочного гидролиза НФДЭФС, вода, 25°C

**Fig. 4.** Dependences of the observed rate constants ( $k_{\text{obs.}}, s^{-1}$ ) on the concentration of imidazolium IIb (1), IIa (2) (pH 11.0) and tetraalkylammonium IVb (3), IVa (4) (pH 10.0) surfactants for alkaline hydrolysis NPDEPN, water, 25°C

При этом необходимо подчеркнуть, что ряд других факторов – строение ПАВ/субстрата – может оказывать влияние на увеличение скорости реакции в мицеллярной псевдофазе. Уравнение (2) позволяет проанализировать природу мицеллярных эффектов, исходя из соотношения констант скорости в той или другой фазе и констант связывания реагентов. В зависимости от эффективности сольubilизации реагентов в рамках ПРМ рассматриваются несколько важных случаев: 1)  $P_S$  и  $P_{A^-} \leq 1$  ( $A^-$  – нуклеофил), 2)  $P_S$  (или  $P_{A^-}) \leq 1$ , а  $P_{A^-}$  (или  $P_S) \gg 1$  и 3) оба реагента относительно сильно связываются мицеллами –  $P_S$  и  $P_{A^-} \gg 1$  [15]. Именно последний случай реализуется при щелочном гидролизе ацилсодержащих субстратов (НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС) и именно здесь возможны значительные увеличения скорости реакции в присутствии ПАВ.

Максимальное ускорение реакции для наиболее значимого частного случая имеет место, когда скоростью реакции в водной фазе можно пренебречь, а  $k^M \cdot K_S \cdot K_{\text{НО}^-} \cdot c \gg k^B$ , тогда уравнение (2) можно упростить. Оптимальная концентрация ПАВ, соответствующая максимальному значению  $k_{\text{набл.}}$ , равна

$$c_{\text{опт.}} = 1/\sqrt{K_S \cdot K_{\text{НО}^-}}, \quad (3)$$

а максимальное ускорение составляет

$$(k_{\text{набл.}}^M / k_{\text{набл.}}^B)_{\text{макс.}} = \frac{k_{2,\text{НО}^-}^M}{k_{2,\text{НО}^-}^B} \cdot \frac{K_S \cdot K_{\text{НО}^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{\text{НО}^-}})^2} = \Delta_1 \cdot \Delta_2 = \Delta, \quad (4)$$

где  $\Delta_1 = k_{2,\text{НО}^-}^M / k_{2,\text{НО}^-}^B$ ,  $\Delta_2 = \frac{K_S \cdot K_{\text{НО}^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{\text{НО}^-}})^2}$

Очевидно, что в этих условиях максимальный каталитический эффект обеспечивается или за счет увеличения реакционной способности реагентов при переносе из воды в мицеллы (первый множитель в (4)), или в результате концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе (второй множитель в (4)), или за счет однонаправленного благоприятного действия обоих факторов.

Оценка влияния  $k_{2,\text{НО}^-}^M$ ,  $K_S$ ,  $K_{\text{НО}^-}$  дает возможность, используя равенство (4), ответить на вопрос, какие же факторы обеспечивают эффективность мицеллярного катализа – изменение реакционной способности или концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе.

Анализ величин  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  и  $\Delta$  (табл. 1) свидетельствует, что отношение  $k_{2,\text{НО}^-}^M / k_{2,\text{НО}^-}^B < 1$  для ПАВ II и III, поскольку реакционная способность  $\text{НО}^-$ -аниона даже несколько уменьшается при переносе реагентов в мицеллы ПАВ II и III. Уже отмечалось выше, что ингибирование имеет место и для процесса щелочного гидролиза с участием других субстратов. В то же время эффект концентрирования приводит к увеличению скорости реакции от ~ 15 до ~ 50 раз. Этот эффект компенсирует неблагоприятное влияние мицеллярной фазы на скорость щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС, и, как следствие, – наблюдаемое экспериментально увеличение скорости реакции (см. табл. 1,  $(k_{\text{набл.}}^M / k_{\text{набл.}}^B)_{\text{макс.}}$ ).

Влияние ПАВ II, III на величины  $k_{\text{набл.}}^M$  и, следовательно, на мицеллярный катализ обусловлено действием двух разнонаправленных составляющих: характер микроокружения приводит к уменьшению (ингибирование,  $\Delta_1$ ), а сольubilизация и концентрирование реагентов к росту  $k_{\text{набл.}}^M$  («катализ»,  $\Delta_2$ , см. табл. 1). Максимальный каталитический эффект не превышает ~ 50 раз (см.  $\Delta$  в табл. 1). Особое положение среди изученных ОМС занимают детергенты на основе функционализированного детергента I [14]. Прежде всего, следует отметить необычайный рост  $k_{2,\text{НО}^-}^M$  (табл. 1,  $\Delta_1$ ), например, для НФТС таковой достигает аномального значения ~ 80 раз. Вряд ли изменение полярности среды может обеспечить такой эффект. Пока затруднительно обосновать природу

значительного роста. Возможно, ее следует искать в структуре переходного состояния реакции [10, 11]. Благоприятное влияние функционализированного ПАВ на микроокружение и солюбилизацию реагентов позволяет достичь 100-кратного и более увеличения (табл. 1, ПАВ I, Δ). Полученные результаты еще раз указывают на то обстоятельство, что именно функционализация ПАВ позволяет формулировать новые подходы к организации супернуклеофильных систем.

Выше уже отмечалось, что применение ОМС на основе ПАВ обеспечивает разложение модельных аналогов экотоксикантов, в том числе ФОС, в «мягких» условиях. Щелочной гидролиз при pH=11,0, концентрация гидроксид-иона  $\approx 10^{-3}$ , М (25°C) и при pH=10,68,  $\approx 10^{-3}$ , М (35°C) позволяет достигать скоростей, достаточных для относительно быстрого и необратимого расщепления НФДЭФ и НФДЭФС. Увеличение pH будет приводить к дальнейшему росту  $k_{\text{набл.}}$ . Иной путь может быть использован для увеличения скорости реакции щелочного гидролиза при более высокой температуре. Действительно,  $k_{\text{набл.}}(35^\circ\text{C}) > k_{\text{набл.}}(25^\circ\text{C})$  (рис. 3), тем не менее максимальные мицеллярные эффекты близки, несмотря на  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} \gg k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$  (в некоторых примерах эти соотношения становятся аномально большими (ср.  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} / k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$  в табл. 1 для 25°C и 35°C). Этот феномен влияния температуры на скорость щелочного гидролиза требует дальнейшего детального исследования, поскольку природа существенного изменения  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$  неясна.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ физико-химических параметров  $K_{\text{S}}$ ,  $K_{\text{HO}^-}$  (константы связывания реагентов) и  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$  (константа скорости реакции второго порядка) дает возможность ответить на вопрос, какие же факторы обеспечивают эффективность мицеллярного катализа: изменение реакционной способности гидроксид-иона при переносе щелочного гидролиза из воды в ОМС и концентрирование реагентов в мицеллярной фазе. Увеличение наблюдаемой скорости реакции и изменение указанных выше факторов показывают, что мицеллярный катализ не может быть объяснен из отношения  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} / k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$ . Реакционная способность как уменьшается (ОМС на основе димерного тетраалкиламмониевого и мономерного имидазолиевого ПАВ), так и увеличивается (функционализированный ОН группой дикатионный ПАВ на основе имидазола). В то же время эффект концентрирования для всех ОМС приводит к увеличению скорости реакции. Этот эффект компенсирует неблагоприятное влияние мицеллярной среды на скорость расщепления изученных субстратов, и, как следствие, наблюдаемое экспериментально увеличение скорости реакции. Особого внимания заслуживают аномальный рост  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} / k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$  в случае ПАВ с мостиковым фрагментом, функционализированным гидроксильной группой. Не исключено, что

возможными причинами этого феномена выступают дополнительные межмолекулярные взаимодействия, кардинальные изменения в структуре переходного состояния и, наконец, участие ионизированной гидроксильной группы в расщеплении субстрата. Именно в функционализации мостикового звена или полярной группы ПАВ представляется перспективный подход в получении супернуклеофильных ОМС.

В связи с всевозрастающими угрозами техногенных аварий и актов террористического воздействия изученные (и подобные им) системы могут послужить основой рецептур для детоксикации/утилизации экотоксикантов. Поиск ОМС такой направленности интенсивно ведется и будет продолжен в дальнейшем.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

### Список литературы:

1. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions. *J. Chem...*, 2014, Art ID 908476, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2014/908476>.
2. Diez-Castellnou, M., Martinez, A., & Mancin, F. (2017). Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 51, 129–186. <https://doi.org/10.1016/BS.APOC.2017.09.003>.
3. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfacials. *Res. Chem. Intermed.*, 42(3), 1913-1928. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z>.
4. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 324, 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007>.
5. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 231(12), 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005>.
6. Kumar, B., Tikariha, D., Sathami, M.L., Barbero, N., Quagliotto, P., & Ghosh, K.K. (2014). Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 613–621. <https://doi.org/10.1002/poc.3308>.
7. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 4(12), 7023–7031. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923>.
8. Wanderlind, E.H., Orth, E.S., Medeiros, M., Santos, D.M.P.O., Westphal, E., Gallardo, H., Fiedler, H.D., & Nome, F. (2014) Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (12), 2385–2391. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140258>.
9. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bisimidazoliums as a platform for ionic liquids: long tails and short spacers. *J Ionic Liquids*. Art. 100045. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045>.
10. Mirgorodskaya, A.B., Valeeva, F.G., Lukashenko, S.S., Kushnazarova, R.A., Prokop'eva, T.M., Zubareva, T.M., Mikhailov, V.A., & Zakharova, L.Ya. (2018). Dicationic hydroxylic

- surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, 250, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175>
11. Prokop'eva, T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., & Mikhailov, V.A. (2021) Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(2), 8–48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
  12. Прокопьева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Котенко А.А., Михайлов В.А. (2024) Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Роль структуры ПАВ и субстрата. Обзор. *Химическая безопасность*, 8(1), 26–51. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26003>.
  13. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Михайлов В.А. (2020). Реакционная способность неорганических  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: II. Системы на основе катионных димерных ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилди-этилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 56(1), 70–77. <https://doi.org/10.31857/S0514749220010097>.
  14. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021) Димерный катионный детергент, функционализированный гидроксильной группой в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 4, 44–53.
  15. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Туровская М.К., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021). Реакционная способность неорганических  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 57(3), 352–362. <https://doi.org/10.31857/S0514749221030034>.
  16. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2022). Организованные микрогетерогенные системы на основе димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Функционализация мостикового звена. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки* 3, 33–40.
  17. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Савелова В.А., Супрун И.П., Бантон К.А. (2002). Неорганические анионные кислородсодержащие  $\alpha$ -нуклеофилы - эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду  $\alpha$ -нуклеофилов. *Журн. орган. хим.*, 39(9), 1341–1353.
  18. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802. <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.

## References:

1. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions. *J. Chem.*, 2014, Art ID 908476, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2014/908476>.
2. Diez-Castellnou, M., Martinez, A., & Mancin, F. (2017). Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 51, 129–186. <https://doi.org/10.1016/BS.APOC.2017.09.003>.
3. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants. *Res. Chem. Intermed.*, 42(3), 1913–1928. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z>.

4. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 324, 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007>.
5. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 231(12), 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005>.
6. Kumar, B., Tikariha, D., Sathami, M.L., Barbero, N., Quagliotto, P., & Ghosh, K.K. (2014). Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 613–621. <https://doi.org/10.1002/poc.3308>.
7. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 4(12), 7023–7031. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923>.
8. Wanderlind, E.H., Orth, E.S., Medeiros, M. Santos, D.M.P.O., Westphal, E., Gallardo, H., Fiedler, H.D., & Nome, F. (2014) Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(12), 2385–2391. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140258>.
9. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bisimidazoliums as a platform for ionic liquids: long tails and short spacers. *J. Ionic Liquids*. Art. 100045. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045>.
10. Mirgorodskaya, A.B., Valeeva, F.G., Lukashenko, S.S., Kushnazarova, R.A., Prokop'eva, T.M., Zubareva, T.M., Mikhailov, V.A., & Zakharova, L.Ya. (2018). Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, 250, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175>
11. Prokop'eva, T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., & Mikhailov, V.A. (2021) Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(2), 8–48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
12. Prokop'eva, T.M., Belousova, I.A., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Kotenko A. A. & Mikhailov, V.A. (2024) Micellar effects of dicationic surfactants in base catalyzed hydrolysis of acyl substrates. Surfactant and substrate structure role. Review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(1), 26–51. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26003>.
13. Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokop'eva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Panchenko, B.V., & Mikhailov, V.A. (2020). Reactivity of Inorganic  $\alpha$ -Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles: II. Alkaline Hydrolysis of Ethyl 4-Nitrophenyl Ethylphosphonate in Systems Based on Dimeric Cationic Surfactants. *Russian J. Org. Chem.*, 56(1), 53–58. (in Russ) <https://doi.org/1134/S1070428020010091>
14. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2021) Hydroxyl-functionalized dicationic surfactant in base catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyldiethylphosphonate. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 4, 44–53 (in Russ).
15. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2021) Reactivity of inorganic  $\alpha$  nucleophiles in acyl transfer processes in water and surfactant micelles: III. Systems based on dimeric cationic imidazolium surfactants in alkaline hydrolysis of ethyl 4-nitrophenyl ethylphosphonate. *Russ. J. Org. Chem.*, 57(3), 338–346 (in Russ). <https://doi.org/10.1134/S1070428021030039>.
16. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Organized microheterogeneous systems based on dicationic surfactants in base catalysed hydrolysis of acyl containing substrates. Spacer functionalization. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 3, 33–40 (in Russ).

17. Simanenko, Yu.S., Попов, А.Ф., Prokop'eva, Т.М., Karpichev, Е.А., Savelova, V.A., Suprun, I.P., & Bunton, C.A. (2002). Inorganic Anionic Oxygen-Containing  $\alpha$ -Nucleophiles – Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the  $\alpha$ -Nucleophile Series. *Russ. J. Org. Chem.*, 38(9), 1286–1298. (in Russ) <https://doi.org/10.1023/A:1021699628721>
18. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802. <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 541.64:546.28

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27005

**Влияние сверхнизкого содержания графена в композитах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их термоокислительные и трибоокислительные свойства**

*И. В. Плетнева<sup>1</sup>✉, А. С. Заболотнов<sup>1</sup>, С. С. Гостев<sup>1</sup>, В. Г. Крашенинников<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [inna.pletneva1@yandex.ru](mailto:inna.pletneva1@yandex.ru)

Поступила в редакцию 04.10.2024 г., после доработки 22.11.2024 г., принята в печать: 26.11.2024 г.

**Аннотация** – Исследованы термоокислительные и трибоокислительные свойства композитов СВМПЭ/графен со сверхнизким содержанием графена. Композиты получали методом полимеризации *in situ* с содержанием наполнителя от 0,014 до 0,05% масс. Введение графена в СВМПЭ приводит к существенному улучшению трибоокислительных свойств, но практически не влияет на термоокисление. Это объясняется различными механизмами процессов термоокисления и трибоокисления в композите.

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, СВМПЭ, графен, композиты, окисление.

Materials with new functional properties

UDC 541.64:546.28

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27005

**Effect of ultra-low content of graphene filler on the thermooxidative and tribooxidative properties of composite materials based on ultra high molecular weight polyethylene**

*Inna V. Pletneva<sup>1</sup>✉, Alexandr S. Zabolotnov<sup>1</sup>, Sergey S. Gostev<sup>1</sup>, Vadim G. Krasheninnikov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [inna.pletneva1@yandex.ru](mailto:inna.pletneva1@yandex.ru)

Received: October 04.10.2024; Revised: November 22, 2024; Accepted: November 26, 2024

**Abstract** – The thermooxidative and tribooxidative properties of UHMWPE/graphene composites with an ultra-low graphene content are studied. Composites were prepared by *in situ* polymerization with a filler content of 0.014 to 0.05% by weight. The introduction of graphene into UHMWPE leads to a significant improvement in tribo-oxidative properties, but it practically does not affect on thermal oxidation. This is explained by various oxidation mechanisms that are implemented in the process of thermal oxidation and tribooxidation in the composite.

*Keywords:* ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE, graphene, composites, oxidation.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает уникальным комплексом физико-механических и износостойких свойств. Этот полимер характеризуется высокой износостойкостью при различных видах воздействия, включая ударные нагрузки, в том числе при низких температурах. Он также отличается радиационной и химической стойкостью, а также обладает хорошими антиадгезионными свойствами и низким коэффициентом трения скольжения.

Материал сохраняет большинство своих свойств в широком диапазоне температур, что делает возможным его использование в экстремальных условиях в различных отраслях промышленности. Добавление соответствующих неорганических наполнителей в полимерную матрицу СВМПЭ методом полимеризации *in situ* открывает новые перспективы для улучшения его эксплуатационных характеристик. Этот инновационный метод позволяет значительно улучшить износостойкость, жёсткость, прочность и термостойкость материала, а также снизить его газопроницаемость и горючесть. Кроме того, использование неорганических наполнителей придаёт СВМПЭ новые функциональные свойства, что делает его универсальным и востребованным в различных отраслях промышленности.

Эффективным методом улучшения характеристик композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является введение различных наполнителей непосредственно в синтезе. Этот подход позволяет значительно улучшить механические и функциональные свойства полимерных материалов, а также снизить скорость окисления. Суть метода заключается в нанесении на поверхность наполнителя металлорганического катализатора и его активации. Сплошное полимерное покрытие образуется непосредственно на каждой частице наполнителя. Толщину покрытия можно регулировать, для создания композитов заданного состава. Кроме того, этот метод позволяет получать композиты с максимально возможным равномерным распределением наполнителя [1, 2].

Ранее было показано положительное влияние сверхнизкой концентрации графена в композитах СВМПЭ/графен на комплекс физико-механических характеристик [3–5]. Было установлено, что введение графеновых частиц в матрицу СВМПЭ приводит к возрастанию предела прочности при разрыве синтезированных композитов по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Существенно улучшаются показатели износа, так как углеродные наполнители выполняют роль твердой смазки в различных трибосистемах. При низких концентрациях графена наблюдается практически прямая зависимость износостойкости от количества введенного наполнителя.

Одной из важных проблем, ограничивающих эксплуатацию СВМПЭ, является окисление. Оно приводит к ухудшению физико-механических характеристик композита, таких как механическая прочность, стойкость к износу и т.п.

Существуют различные методы снижения скорости окисления СВМПЭ. Наиболее распространенный способ – введение антиоксидантов и стабилизаторов непосредственно в расплав полимера при переработке. СВМПЭ имеет высокую вязкость расплава, вследствие чего введение модифицирующих добавок в данный полимер методом смешения затруднено. Кроме того, для существенного уменьшения окисления полимера требуется введение большого количества стабилизаторов (до 3–4% мас.), что может оказать негативное влияние на прочность и износостойкость.

Целью настоящего исследования является изучение влияния сверхнизкого содержания графена на термо- и трибоокисление композитов СВМПЭ/графен, полученных методом полимеризации *in situ*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты на основе СВМПЭ и графена получали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Синтез композитов осуществляли путем закрепления катализатора (тетрахлорида ванадия) на поверхности частиц наполнителя с последующей полимеризацией этилена на поверхности активированных частиц. Методика синтеза подробно описана в работе [1].

Графен был предоставлен компанией Graphene Technology (Россия) в виде водной суспензии оксида графена с концентрацией 12 мг/мл, средним размером частиц 10–20 мкм, толщиной частиц 0,7 нм и отношением C/O, равным  $\approx 2,12$ . Исходный графен подвергали леофильной сушке и восстановлению при температуре 45°C в вакууме. Подробное описание приготовления графена для композита приведено в работе [4]. Для изучения процесса окисления использовались те же составы композитов, что и для исследования физико-механических свойств с содержанием графена от 0,0065 до 0,023 об. % (0,014–0,05% мас.).

Образцы пластин для исследований были получены методом горячего прессования порошков синтезированных композитов в пресс-форме закрытого типа на прессе марки Carver. Прессование осуществлялось при температуре  $180 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 20 минут. Давление прессования составляло 10 МПа/см<sup>2</sup> и поддерживалось при охлаждении образцов до температуры 20°C. Скорость охлаждения составляла  $\sim 10$  градусов в минуту.

Образцы композитов СВМПЭ/графен для определения индекса окисления готовили также как для определения износостойкости на приборе GT-7012-D в соответствии с ГОСТ 11012. Из пластин вырезали столбики диаметром 5 мм и закрепляли в держателе прибора, барабан которого обеспечивал фрикционное перемещение под нагрузкой 5 Мпа по абразиву. После некоторого количества циклов истирания снимали ИК спектр трущейся поверхности образца с помощью приставки НПВО на ИК спектрометре «Tensor 27» компании Bruker.

Термоокисление проводили в рабочей камере ДСК. Образец весом 5–7 мг нагревали в токе аргона до температуры 180°C, затем инертный газ замещали током воздуха и проводили окисление. Охлаждение проводили также в токе инертного газа.

Температуру окислительной индукции (ТОИ) определяли по ГОСТ Р 56756-2015 [6] при скорости нагрева 20°C/мин в токе воздуха на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix компании «Netzsch». Термогравиметрический анализ композитов проводили на приборе TGA 209 F1 Iris компании «Netzsch».

Для сравнения полученных термоокислительных свойств композитов использовали СВМПЭ, не содержащий графена (СВМПЭsyn), синтезированный в тех же условиях, что и композиты [4], и промышленный СВМПЭ марки GUR 1050, широко используемый в области эндопротезирования.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены теплофизические характеристики композита, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Из данных, представленных в таблице 1, видно, что степень кристалличности ( $\chi$ ) и температура плавления ( $T_{пл}$ ) синтезированных материалов имеют близкие значения. Таким образом, введение графена в матрицу СВМПЭ в таких низких концентрациях не оказывает существенного влияния на данные характеристики материала.

С другой стороны, из таблицы 1 видно, что при введении в СВМПЭ 0,026% мас. графена температура окислительной индукции повышается до 218,0°C. Дальнейшее увеличение содержания нанонаполнителя в СВМПЭ до 0,05% мас. увеличивает ТОИ до 227°C, что выше, чем ТОИ у СВМПЭ без графена и, чем у промышленного образца GUR 1050.

*Таблица 1.* Теплофизические характеристики композита СВМПЭ/графен с разным содержанием наполнителя.

*Table 1.* Thermophysical characteristics of UHMWPE/graphene composite with different filler contents.

Содержание графена в композите, % мас.	$T_{пл}$ , °C	$\chi$ , %	ТОИ, °C
0,014	135,9	36,8	214,7
0,026	136,3	39,1	218,0
0,05	136,9	35,0	227,0
0*	135,5	38,9	214,5
0**	139,9	47,7	219,0

\*СВМПЭsyn

\*\*СВМПЭ марки GUR 1050

Одним из ключевых параметров, определяющих поведение полимера в процессе эксплуатации, является его устойчивость к окислению.

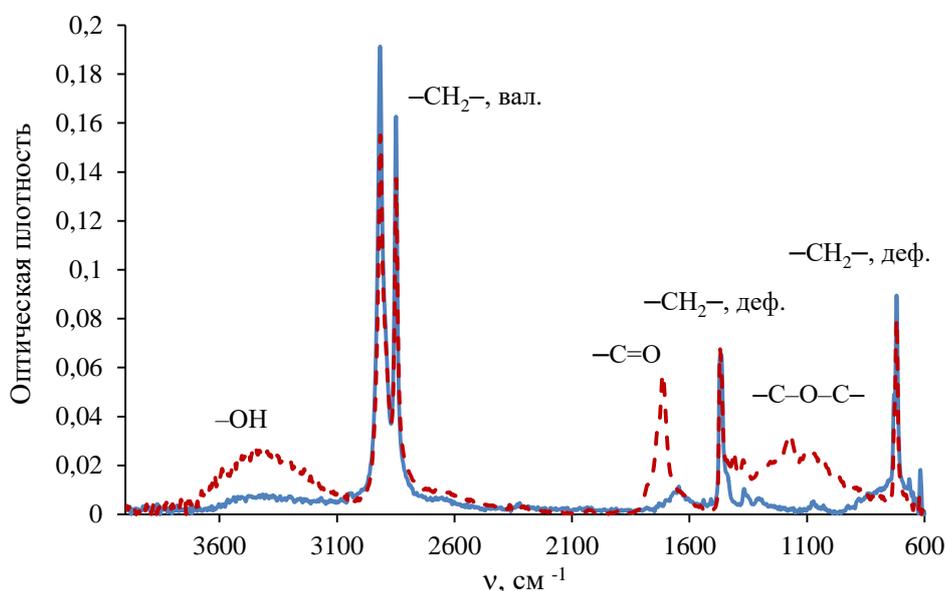
Процесс окисления СВМПЭ состоит из нескольких стадий и имеет сложный механизм. На первой стадии в результате разрыва полимерной цепи образуется макрорадикал:  $RH \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$ , который легко взаимодействует с кислородом воздуха с образованием пероксидного радикала:  $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$ . Пероксидный радикал легко реагирует с основной цепью полимера с образованием гидроперекиси и другого радикала:  $ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$ . Гидроперекись легко распадается на другие радикалы:  $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O$ . Образовавшиеся радикалы вступают в дальнейшие химические реакции с

образованием кетонов, альдегидов, эфиров и др. кислородсодержащих соединений, что приводит к деструкции полимеров.

При трибоокислении первая стадия протекает в основном за счет механического воздействия, в то время как при термоокислении это комплекс причин: термический разрыв цепи, разрыв цепи в результате реакции с кислородом и др.

Кислородсодержащие группы легко регистрируются методами ИК спектроскопии.

Для получения количественных данных обычно используют полосу при  $1740\text{ см}^{-1}$ , которая является характеристической полосой для групп  $\text{C}=\text{O}$ . В качестве внутреннего стандарта можно использовать практически любую полосу отвечающую за основную цепь. Авторами была выбрана полоса поглощения валентных колебаний  $\text{CH}_2$  при  $2900\text{ см}^{-1}$ . Степень окисления композита (индекс окисления, ИО) рассчитывали как отношение площади полосы поглощения при  $1740\text{ см}^{-1}$  к площади полосы поглощения при  $2900\text{ см}^{-1}$  (рис. 1).

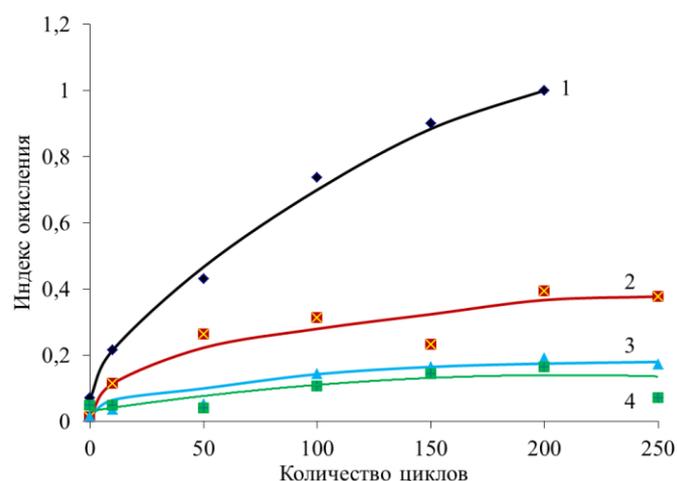


**Рис. 1.** ИК спектры исходного СВМПЭ (сплошная линия) и окисленного СВМПЭ (пунктирная линия) в течении 40 минут в токе воздуха при  $180^\circ\text{C}$ .

**Fig. 1.** IR spectra of the original UHMWPE (solid line) and oxidized UHMWPE (dotted line) for 40 minutes in an air current at  $180^\circ\text{C}$ .

Были рассмотрены два типа окисления: трибоокисление – окисление в процессе трения на воздухе и термоокисление – окисление при температуре  $180^\circ\text{C}$  на воздухе. Зависимость индекса окисления от количества циклов трения образцов СВМПЭ и СВМПЭ/графен представлена на рисунке 2.

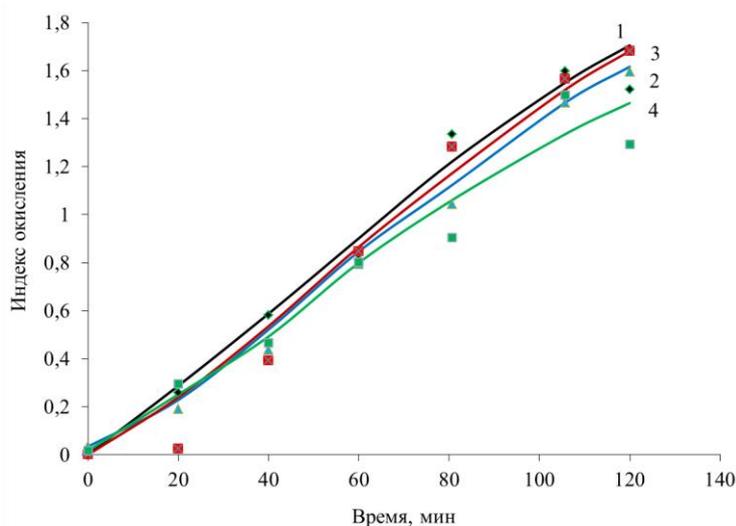
Как видно из рисунка 2, введение 0,014% графена практически не влияет на скорость окисления при трении, но уже при 0,026% скорость окисления снижается в 2 раза, а при 0,05% – уменьшается уже почти в 6 раз. С увеличением количества циклов трения индекс окисления достигает определенного значения и перестает увеличиваться, поскольку происходит постоянное обновление поверхности.



**Рис. 2.** Зависимость индекса окисления от числа циклов трения для СВМПЭsyn (1) и композитов СВМПЭ/графен с содержанием графена 0,014%, 0,026% и 0,05% (2, 3, 4) соответственно.

**Fig. 2.** Dependence of the oxidation index on the number of friction cycles for pure UHMWPE (1) and UHMWPE/graphene with 0,014%, 0,026% and 0,05% (2, 3, 4) consequently.

При термическом окислении наблюдается другая картина (рис. 3). Окисление протекает практически с одинаковой скоростью при всех концентрациях графена. И только с увеличением времени окисления наблюдается тенденция к снижению индекса окисления с увеличением содержания графена.



**Рис. 3.** Изменение ИО от времени окисления при температуре 180°C: – СВМПЭsyn (1) и композитов СВМПЭ/графен с содержанием графена 0,014%, 0,026% и 0,05%, (2, 3, 4) соответственно.

**Fig. 3.** Oxidation kinetics (change in oxidation index) at 180°C – pure UHMWPE (1) and UHMWPE/graphene with 0,014%, 0,026% and 0,05% (2, 3, 4) consequently.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что введение сверхнизких количеств графена в матрицу СВМПЭ, помимо улучшения триботехнических свойств [4, 7, 8], оказывает сильное влияние на трибоокислительные процессы и практически не влияет на скорость термического окисления в начальной стадии

процесса. Окисление полиэтилена в обоих случаях протекает по радикальному механизму: в первом случае за счет механического разрыва полимерной цепи с образованием макрорадикала, во-втором – за счет диффузии окислителя – кислорода, образования и последующего распада гидропероксидов на гидроксильные радикалы.

Обычно введение графена в полиэтиленовую матрицу приводит к эффективной термоокислительной стабилизации, поскольку известно, что его поверхность может выступать в качестве ингибитора радикальных реакций, к тому же он обладает барьерными свойствами, препятствуя быстрой диффузии окислителя в объем матрицы [1, 9, 10]. По всей видимости, при таких низких концентрациях (0,014%, 0,026% и 0,05% мас.) стабилизирующие свойства графена проявляются недостаточно.

В трибосистемах графен выполняет роль твердой смазки, покрывая поверхность абразива скользящим слоем даже при такой низкой концентрации, что существенно уменьшает количество разрывов цепей, и чем выше концентрация графена, тем медленнее протекает трибоокисление.

Таким образом, введение сверхнизких количеств графена в матрицу СВМПЭ достаточно для снижения скорости трибоокисления, что в свою очередь приводит к повышению надежности изделий, эксплуатация которых требует высокой износостойкости, например, имплантаты коленных и тазобедренных суставов.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук).*

#### ACKNOWLEDGEMENT

*The work was carried out within the framework of State Assignment No. FFZE-2022-0009 (N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences).*

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

#### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

#### Список литературы:

1. Бревнов П.Н., Кирсанкина Г.Р., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г., Березкина Н.Г., Синеви́ч Е.А., Щербина М.А., Новокшонова Л.А. (2016). Синтез и свойства нанокomпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопластин графита. *Высокомолекулярные соединения, Серия С*, 58(1), 42–54. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010027>.
2. Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Покидько Б.В., Бакиров А.В., Бабкина О.Н., Новокшонова Л.А. (2016). Каталитическая активация слоистых силикатов

для синтеза нанокompозитных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Кинетика и катализ*. 57(4), 484–492.

<https://doi.org/10.7868/S0453881116030011>.

3. Заболотнов А.С., Гостев С.С., Маклакова И.А., Новокшонова Л.А., Крашенинников В.Г., Гудков М.В.. (2023). Влияние сверхнизкого содержания графена на физические и механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Химическая физика*. 42(12), 81–85.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120142>.
4. Заболотнов А.С., Гостев С.С., М.В. Гудков, Новокшонова Л.А., Челмодеев Р.И. (2023). Влияние сверхнизкого содержания графена на износостойкие свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 65(3). 230–236. <https://doi.org/10.31857/S2308112023700517>
5. Заболотнов А.С., Гостев С.С., Маклакова И.А., Бакиров А.В., Новокшонова Л.А., Киясов А.А.. (2023). Влияние кристаллической структуры на комплекс физико-механических характеристик композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 65(5), 341–346. <https://doi.org/10.31857/S2308113923600053>
6. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 56756-2015 (ИСО 11357-6:2008) “Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 6. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ)” (утв. и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 ноября 2015 г. N 1958-ст). Правовая система Гарант URL: <https://base.garant.ru/71405352/> (дата обращения 01.12.2023).
7. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П.. (2008). Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы. *Вестник Казанского технологического университета*. 2, 50–55.
8. Оконешникова А.В.. (2022). Новые материалы и технологии в условиях Арктики. Материалы V Международной конференции с элементами научной школы. Якутск. 184–185.
9. Бревнов П.Н., Кирсанкина Г.Р., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А., Монахова Т.В., Ломакин С.М., Берлин А.А.. (2017). Влияние графитовых нанопластин на термоокислительную деструкцию полиэтилена. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 4, 2–6.
10. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Польщиков С.В., Попов А.А., Марголин А.Л.. (2014). Термоокисление и хемилюминесценция полипропилен-графитовых композиций. *Химическая физика*. 33(11). 74–81. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14110065>

#### References:

1. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., & Novokshonova L.A. Synthesis and properties of nanocomposite materials based on ultra-high-molecular-weight polyethylene and graphite nanoplates. (2016). *Polymer Science Series C*, 58, 38–49.  
<https://doi.org/10.1134/S1811238216010021>
2. Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Pokid'ko B.V., Bakirov A.V., Babkina O.N., & Novokshonova L.A. Catalytic activation of layered silicates for the synthesis of nanocomposite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene. (2016). *Kinetics and Catalysis*, 57. 482–489. <https://doi.org/10.1134/S0023158416030010>
3. Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Maklakova I.A., Novokshonova L.A., Krasheninnikov V.G., & Gudkov M.V. (2023). Influence of an ultralow graphene content on the physical and mechanical characteristics of UHMWPE-based composites. *Russ. J. of Phys. Chem.*, 17(6), 1409–1413.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060258>

4. Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Gudkov M.V., & Novokshonova L.A., Chelmodeev R.I. (2023). The influence of ultralow content of graphene on wear-resistant properties of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer Science Series A*, 65(3), 296–301. <https://doi.org/10.1134/s0965545x23700967>
5. Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Maklakova I.A., Bakirov A.V., Novokshonova L.A., & Kiyasov A.A. Influence of Crystal Structure on the Set of Physicomechanical Characteristics of Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. (2023). *Polymer Science, Series B*, 65. 633–638. <https://doi.org/10.1134/S1560090423701221>
6. National standard of the Russian Federation GOST R 56756-2015 (ISO 11357-6:2008) "Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 6. Determination of oxidative induction time (isothermal OIT) and oxidative induction temperature (dynamic TOI)" (approved and put into effect by order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology dated November 24, 2015 N 1958-st) // Legal system Garant URL: <https://base.garant.ru/71405352/> (date of access 01.12.2023).
7. Galibeev S.S., Khairullin R.Z., & Arkhireev V.P. (2008). Ultra-high molecular weight polyethylene. Trends and prospects. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2. 50–55.
8. Okonshnikova A.V. (2022). New materials and technologies in Arctic conditions. Proceedings of the V International Conference with elements of a scientific school. Yakutsk. 184–185.
9. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Novokshonova L.A., Monakhova T.V., Lomakin S.M., & Berlin A.A. (2017). The effect of graphite nanoplates on the thermal-oxidative destruction of polyethylene. *All materials. Encyclopedic reference book*. No. 4, 2–6.
10. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., & Margolin A.L. Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions. (2014). *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 8, 874–880. <https://doi.org/10.1134/S1990793114110062>



**Материалы с новыми функциональными свойствами**

УДК 546.924+546.97+547.565+54.384 (541.49):661.897: 579.66+620.193.8:544.476.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27006

**Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с P(III)-производными каликс[4]резорцинов**

*Е. В. Гусева<sup>1</sup>✉, Е. В. Фесик<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 09.09.2024 г; после доработки: 04.12.2024 г.; принята в печать: 06.12.2024 г.

**Аннотация** – Проведена сравнительная оценка влияния исходных соединений – производных каликс[4]резорцинов, содержащих функциональные группы по нижнему ободу молекулы (арилдифенилфосфины либо арилтрифенилфосфониобромиды или арилдиэтиламинодифенилфосфониобромиды), растворителей (ацетон, этанол) и соединений металлов {RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O], PtCl<sub>4</sub>} на состав и строение супрамолекулярных комплексов. Установленные закономерности по совместному влиянию органических сред, соединений металлов, P(III)-производных каликс[4]резорцинов на образование продуктов и наблюдаемая зависимость между функциональными свойствами супрамолекулярных комплексов и их составом и строением открывают новые возможности для получения соединений с заранее программируемыми свойствами.

**Ключевые слова:** P(III)-производные каликс[4]резорцинов, родий, платина, ацетон, этанол, супрамолекулярные комплексы, синтез, состав, строение, функциональные свойства.

**Materials with new functional properties**

UDC 546.924+546.97+547.565+54.384 (541.49):661.897: 579.66+620.193.8:544.476.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27006

**Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins**

*Elena V. Guseva<sup>1</sup>✉, and Elena V. Fesik<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

<sup>2</sup>«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: September 09, 2024; Revised: December 4, 2024; Accepted: December 6, 2024

**Abstract** – A comparative assessment of the effect on the composition and structure of supramolecular complexes of initial compounds – derivatives of calix[4]resorcins containing functional groups along the lower rim of the molecule (aryldiphenylphosphines or aryltriphenylphosphoniobromides or aryldiethylaminodiphenylphosphoniobromides), solvents (acetone, ethanol) and metal compounds {RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O], PtCl<sub>4</sub>}. The established patterns of the combined effect of organic media, metal compounds, P(III)-derivatives of calix[4]resorcinol on the formation of products and the observed dependence between the functional properties of supramolecular complexes and their composition and structure open up new possibilities for obtaining compounds with pre-programmed properties.

*Keywords:* P(III)-derivatives of calix[4]resorcins, rhodium, platinum, acetone, ethanol, supramolecular complexes, synthesis, composition, structure, functional properties.

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения платиновых металлов (ПМ) проявляют значительную каталитическую активность к большинству химических процессов. В качестве примера можно привести дегидрирование муравьиной кислоты в присутствии, в том числе, соединений ПМ [1–2], позволяющее получать молекулярный водород, признанный одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии, безвредных для окружающей среды [3–4]. При этом побочный продукт (углекислый газ) может использоваться как исходное вещество в химических производствах [5].

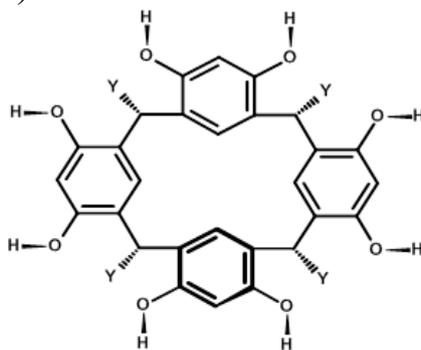
Другим примером могут являться реакции полимеризации, в частности, получение полимеров винилового ряда, составляющих основу композиционных и лакокрасочных материалов, необходимых для различных сфер жизнедеятельности. Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР) важен для получения материалов с заданным набором свойств, что достигается часто при помощи каталитических иницирующих систем с использованием комплексов переходных металлов, например, рутения, осмия и меди [6] или родия [7]. Другой аспект использования соединений ПМ – в качестве биоактивных препаратов, например, антиканцерогенных [8–9].

В большинстве случаев в качестве катализаторов либо промоторов реакции, биоактивных препаратов и т.д. выступают комплексные соединения, для которых свойства зависят от взаимовлияния составляющих его частей – лиганда, иона-комплексобразователя и противоионов. Выбор лигандов дает возможность изменять свойство, что характерно для органических и элементарноорганических лигандов, позволяющих проводить модификацию функциональных свойств за счет изменения природы либо положения заместителей. Одними из таких лигандов являются каликс[4]резорцины (КР), функционализированные Р(III)-содержащими фрагментами [10], позволяющие создавать новые функциональные супрамолекулы [11].

Для соединений Р(III) характерна способность выступать в качестве регуляторов активности и стабильности каталитически активной частицы, благодаря бифильности атома фосфора [12], и также в качестве матрицы в

каталитическом процессе, определяя его селективность. В реакциях при координации двух и более фосфиновых лигандов доминирующая роль принадлежит стерическим эффектам. Например, объемные третичные фосфины экранируют ион металла, что приводит к стабилизации степени окисления иона металла в соединениях, при этом мерой стерического объема выступает конический угол фосфинового лиганда [13].

В ряде работ ранее, например, в [14–18], получены и изучены комплексные соединения родия и платины с производными каликс[4]резорцинов **KP1–KP3**, с различными P(III)–содержащими фрагментами (рис. 1). Соединения **KP1–KP3** (рис 1) представляют собой производные каликс[4]резорцинов с различными P(III)–содержащими фрагментами [10, 19]. **KP1** (рис. 1) является производным каликс[4]резорцина, в котором по нижнему ободу молекулы введены четыре арилдифенилфосфиновые группы. Соединения **KP2–KP3** относятся к супрамолекулярным квазифосфониевым солям, в которых по нижнему ободу супрамолекулы содержатся солевые структуры в виде групп  $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$  и  $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$  (рис 1).



**Рис. 1.** Структурные формулы **KP1–KP3** (конформация «кресло», *rctt*-изомер): **KP1** – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; **KP2** – Y = [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup>; **KP3** – Y = [Ar–P(Ph)<sub>2</sub>N(Et<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup>; **KP2'** – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; **KP3'** – Y = Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)

**Fig. 1.** Structural formulas of KR (“armchair” conformation, *rctt* isomer): **KR1** – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; **KR2** – Y = [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup>; **KR3** – Y = [Ar–P(Ph)<sub>2</sub>N(Et<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup>; **KR2'** – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; **KR3'** – Y = Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)

Изучение лигандного поведения супрамолекулярных квазифосфониевых солей в реакциях с ионами родия и платины позволило сравнить свойства фосфиновых и фосфониевых групп. P,N–функциональные центры обладают свойствами мягкого и жесткого оснований и способны к направленной организации координационной сферы иона металла, построению полиядерных систем, перераспределению функций в каталитическом цикле, что является весьма актуальным. Соединения **KP2'–KP3'** являются продуктами внутрисферных превращений лигандов **KP2–KP3** в результате реакций комплексообразования, речь о которых пойдет далее.

Основным объектом исследований являлся RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (соединение **1**). [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O] (соединение **2**) использовалось для изучения зависимости реакции от связей металл–металл и стерического фактора при участии более объемных, чем хлорид-ионы, ацетат-ионов. Для выявления отличий в характере

взаимодействия разных хлоридных систем и разных ионов металлов представлены экспериментальные данные по взаимодействию  $PtCl_4$  (соединение **3**) с **КР1–КР3**. По результатам исследований сделан вывод, что значительное влияние на образование стабильных продуктов, состав и строение в реакциях соединений **1–3** с вышеозначенными лигандами оказывает природа растворителя. Немаловажным фактором являются кислотные свойства соединения **ПМ**. Некоторые из синтезированных соединений изучены на предмет проявления каталитической, бактерицидной и антиоксидантной активности [20–23].

*Цель настоящей работы* – проведение сравнительной оценки состава и строения новых синтезированных функциональных соединений в зависимости от применяемых в реакциях лигандов, растворителей и соединений **ПМ**, а также исследование функциональных свойств выделенных супрамолекулярных комплексов в зависимости от их строения и состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики соединений **1–2** подробно описаны в [24]. Соединение **3** – тетрахлорид платины ( $PtCl_4$ ), мелкодисперсный светло-коричневый; получен согласно [25]. Характеристики соединения **3**:

- $T_{\text{разл.}} = 370^\circ\text{C}$ ; выход 50÷70%.
- Состав (%):  $PtCl_4$ . Найдено, %: Cl 42,14, Pt 57,86.

Вычислено, %: Cl 42,14, Pt 57,86. ИКС,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 350÷310 (Pt–Cl) [26].

Перед использованием соединения **1–3** осушали цеолитами в вакуумном эксикаторе.

Исходные лиганды тетрадифенилфосфинфункционализированный каликс[4]резорцин **КР1** и квазифосфониевые супрамолекулярные соли **КР2–КР3** синтезированы авторами [10, 19]. Структурные формулы обсуждаемых лигандов представлены на рисунках 1–2. Структурные формулы комплексных соединений родия и платины подробно представлены в разделе «Результаты и их обсуждение». Ряд физико-химических характеристик синтезированных соединений представлен ранее, в работах [14–18]. Поскольку синтезируемые соединения сложны по составу и строению, то ряд их уточненных характеристик представлены в данной работе (см. ниже) и идентифицировался согласно ряду работ [26–33, 35–37, 43–51]. Все ароматические радикалы  $-C_6H_5$  (Ph),  $-C_6H_4-$ , входящие в системы **КР1**, **КР**, **КР3**, **КР2'**, **КР3'** обозначены при характеристике как Ar.

За протеканием реакции осуществлялся контроль с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждалась методом ТСХ, а также по  $T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{разл}}$ ) продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластинах «Silufol-UV–254» (254 нм), проявляя с помощью УФ облучения. Использовался метод колоночной хроматографии (силикагель марки Lancaster в качестве неподвижной фазы, диаметр частиц 0,035–0,070 мм, размер пор 60 Å).

Подробные характеристики приборов, на которых проводился спектральный и физико-химический анализ синтезированных соединений, а

также условия съемки и проведения исследований, приведены подробно в работе [24].

Соединение  $\{\mathbf{KP1} \cdot 4[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)_2(\text{Cl}^-)]\}$  (**4**) или октахлоротетрапероксо- $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1}^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\}$  тетрародий(III). Характеристики **4**:

- Состав, %:  $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{Cl}_8\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Rh}_4$ . Найдено, %: С 51,03, Н 3,28, Cl 12,10, Р 5,22, Rh 17,92. Вычислено, %: С 51,02, Н 3,23, Cl 12,07, Р 5,27, Rh 17,52.
- ИКС,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ : 3180  $\text{v}(\text{O-H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1599  $\text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ; 1403, 1305  $\text{v}(\text{P-Ar})+\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1160 1157, 1118,  $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}\}+\text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}+\delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1027  $\text{v}(\text{OO})$ ; 1087, 1017, 997, 975  $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})]+\delta(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{CO}_{\text{Ar}}), \text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CCO})_{\text{Ar}}\}$ ; 846, 837, 800, 790, 745, 695, 617  $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{COC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ ; 538, 420, 399, 304, 266, 253  $\{\text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$ ; 335  $\text{v}(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$ ; 225, 210  $\text{v}(\text{Rh-P})$ .
- ЯМР<sup>1</sup>H (диметилсульфоксид DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta/\text{м.д.}$ : 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,78 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6,21–6,39 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,38–7,69 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,95 уш. с (8H, OH).
- ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_{\text{P}} = 26,12$  м.д.,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 208$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2352 [MM]<sup>0</sup>.
- ЭПР: для  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)] - g_1 = 2,103, g_2=2,028, g_3 = 1,974, \langle g \rangle = 2,035$ ; для резорцид-радикала  $g = 2,0038$ .

Соединение  $\{\mathbf{KP1} \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$  (**5**) или гексахлоро $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1}^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\}$  диродий(III). Характеристики **5**:

- Состав, %:  $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{Cl}_6\text{O}_8\text{P}_4\text{Rh}_2$ . Найдено, %: С 58,30, Н 3,5, Cl 10,5, Р 6,72, Rh 10,00. Вычислено, %: С 57,83, Н 3,66, Cl 10,27, Р 5,98, Rh 9,93.
- ИКС,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ : 3171  $\text{v}(\text{O-H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1599  $\text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ; 1403, 1305  $\text{v}(\text{P-Ar})+\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1160, 1157, 1120  $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \text{v}(\text{CH})_{\text{Ar}}\}+\text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}+\delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1088, 1017, 998, 975, 933  $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})]+\delta(\text{Ar}), \text{v}(\text{CH})_{\text{CH}}, \text{v}(\text{CC}), \text{v}(\text{CO}_{\text{Ar}}), \text{v}(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CCO})_{\text{Ar}}\}$ ; 846, 837, 800, 750, 693, 617  $\{\text{v}(\text{Ar}), \text{v}(\text{COC})_{\text{Ar}}, \text{v}(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\}+\text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ ; 538, 420, 399, 304, 266, 253  $\{\text{v}(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$ ; 360, 339  $\text{v}(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$ ; 288  $\text{v}(\text{Rh-}\mu\text{-Cl})$ ; 205, 191  $\text{v}(\text{Rh-P})$ .
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta/\text{м.д.}$ : 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,79 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,39 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,6–7,9 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,55 уш. с (8H, OH).
- ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_{\text{P}} = 25,98$  м.д.,  $^1J_{\text{Rh-P}} = 163$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2075 [MM]<sup>0</sup>.

Соединение  $\{\mathbf{KP2} \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$  (**8**) или гексахлоро $\{(4,6,10,12,16,18,22,24\text{-октагидрокси-}2,8,14,20\text{-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1}^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}\text{]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23\text{-додекаен}}\}$  диродий(III). Характеристики **8**:

- Состав, %: C<sub>100</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub>. Найдено, %: С 58,30, Н 3,5, Cl 10,5, Р 6,72, Rh 10,00. Вычислено, %: С 57,83, Н 3,66, Cl 10,27, Р 5,98, Rh 9,93.
- ИКС, v/cm<sup>-1</sup>: 3400, 3230 v(O–H)<sub>rez</sub>; 3061 v(CH)<sub>Ar</sub>; 2854 v(CH)<sub>CH</sub>; 1620 v(CC)<sub>Ar</sub>; 1302, 1468, 1390 v(P–Ar)+δ(CH)<sub>CH</sub>; 1157, 1163, 1120 {v(Ar), v(CH)<sub>CH</sub>, v(CC), v(C<sub>Ar</sub>O), v(CH)<sub>Ar</sub>}+v(CCC)<sub>Ar</sub>+δ[P(Ar)]; 1088, 1019, 998, 975, 933 {δ[P(Ar)]+δ(Ar), v(CH)<sub>CH</sub>, v(CC), v(CO<sub>Ar</sub>), v(CCC)<sub>Ar</sub>, v(CCO)<sub>Ar</sub>}; 846, 837, 800, 723, 695 {v(Ar), v(COC)<sub>Ar</sub>, v(CC)<sub>Ar</sub>, δ(CH)<sub>Ar</sub>}+v(P–C<sub>Ar</sub>), δ(PC<sub>Ar</sub>); 536, 436, 266, 248, 225, 171 {v(P–C<sub>Ar</sub>), δ(PC<sub>Ar</sub>) + δ(CCC)<sub>Ar</sub>, δ(CCO)<sub>Ar</sub> + (macrocyclic vibrations)}; 340, 320 v(Rh–Cl<sub>term</sub>); 274 v(Rh–μ–Cl); 204, 191 v(Rh–P).
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO–d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>–d), δ/м.д.: 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,79 2с (2H, o–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,83, 5,92 2с (2H, m–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,39 м (2H, o–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, m–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,6–7,9 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,55 уш. с (8H, OH).
- ЯМР<sup>31</sup>P: δ<sub>p</sub> = 25,78 м.д., <sup>1</sup>J<sub>Rh–P</sub> = 163 Гц. Масс-спектр: m/z 2075 [MM]<sup>0</sup>.

Соединение {**KP3'**·[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]} (**9**) или гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>])октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диродий(III). Характеристики **8**:

- Состав (%): C<sub>92</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub>. Найдено, %: С 54,93, Н 5,45, Cl 11,61, N 3,06, Р 6,76, Rh 11,23. Вычислено, %: С 57,29, Н 4,98, Cl 11,05, N 2,91, Р 6.44, Rh 10,69.
- ИКС, v/cm<sup>-1</sup>: 3200 v(O–H)<sub>rez</sub>; 3061 v(CH)<sub>Ar</sub>; 2854 v(CH)<sub>CH</sub>; 1600 v(CC)<sub>Ar</sub>; 1301, 1480, 1390 v(P–Ar) + δ(CH)<sub>CH</sub>; 1162, 1155, 1140 {v(Ar), v(CH)<sub>CH</sub>, v(CC), v(C<sub>Ar</sub>O), v(CH)<sub>Ar</sub>}+v(CCC)<sub>Ar</sub>+δ[P(Ar)]; 1087,1015/ 1025 {δ[P(Ar)] + δ(Ar), v(CH)<sub>CH</sub>, v(CC), v(CO<sub>Ar</sub>), v(CCC)<sub>Ar</sub>, v(CCO)<sub>Ar</sub>/ v(PNC)}; 855, 830, 800, 761, 759, 710, 690/ 948 {v(Ar), v(COC)<sub>Ar</sub>, v(CC)<sub>Ar</sub>, δ(CH)<sub>Ar</sub>}+v(P–C<sub>Ar</sub>), δ(PC<sub>Ar</sub>)/ v(NCC); 495, 471, 250, 229, 171, 115 {v(P–C<sub>Ar</sub>), δ(PC<sub>Ar</sub>) + δ(CCC)<sub>Ar</sub>, δ(CCO)<sub>Ar</sub> + (macrocyclic vibrations)}; 350, 335 v(Rh–Cl<sub>term</sub>); 270 v(Rh–μ–Cl); 212, 200 v(Rh–P).
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO–d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 0,71 т (24H, N–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,09 с (16H, N–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5,71 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, o–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,84, 5,92 2с (2H, m–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,39 м (2H, o–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, m–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,48–7,6 м (36H<sub>(аром)</sub>); 8,85 уш с (8H, OH).
- ЯМР<sup>31</sup>P: δ<sub>p</sub> = 71,00 м.д., <sup>1</sup>J<sub>Rh–P</sub> = 140 Гц.

Соединение {**KP1**·2[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**6**) октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>])октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II). Характеристики **6**:

- Состав (%): C<sub>116</sub>H<sub>100</sub>O<sub>24</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: С 55,70, Н 4,70, Р 5,30, Rh 17,40. Вычислено, %: С 57,71, Н 4,15, Р 5,14, Rh 17,08.
- ИКС, v/cm<sup>-1</sup>: 3357 v(O–H)<sub>rez</sub>; 3061 v(CH)<sub>Ar</sub>; 2854 v(CH)<sub>CH</sub>; 1598,1520, 1575 v(CC)<sub>Ar</sub>, v<sub>as</sub>(COO); 1438, 1307, 1401 v(P–Ar) + δ(CH)<sub>CH</sub> + v<sub>s</sub>(COO); 1160, 1154, 1120 {v(Ar), v(CH)<sub>CH</sub>, v(CC), v(C<sub>Ar</sub>O), v(CH)<sub>Ar</sub>} + v(CCC)<sub>Ar</sub> + δ[P(Ar)]; 1094, 1019, 998, 977, 932 {δ[P(Ar)] + δ(Ar), v(CH)<sub>CH</sub>, v(CC), v(CO<sub>Ar</sub>), v(CCC)<sub>Ph</sub>, v(CCO)<sub>Ph</sub>}; 846, 837, 801, 793, 721, 695 {v(Ar), v(COC)<sub>Ar</sub>, v(CC)<sub>Ar</sub>, δ(CH)<sub>Ar</sub>} +

- $\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ ; 540, 475, 448, 432, 317, 302, 270, 256, 248, 201, 128, 120  $\{\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$ ; 336  $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$ ; 378  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$ ; 233, 220  $\nu(\text{Rh}-\text{P})$ . СКР,  $\text{cm}^{-1}$ : 316, 349  $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ .
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta$ , м.д.: 2,2 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 2,05 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,37 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,3–7,8 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,75 уш с (8H, OH).
  - ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_{\text{P}} = 25,00$  м.д.,  $^1J_{\text{Rh}-\text{P}} = 213$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2412 [MM]<sup>0</sup>

Соединение {**КР2**'·2[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**10**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18, 22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенил-фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>])октакоза-1(25), 3,5,7(28), 9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II). Характеристики **10**:

- Состав (%):C<sub>116</sub>H<sub>100</sub>O<sub>24</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: С 55,80, Н 4,50, Р 5,34, Rh 17,70. Вычислено, %: С 57,71, Н 4,15, Р 5,14, Rh 17,08.
- ИКС,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3400, 3175  $\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1588, 1510, 1550  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ; 1462,1305, 1400  $\nu(\text{P}-\text{Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}} + \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ; 1160, 1154, 1109  $\{\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1085,1050,1011,956,900  $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{CO}_{\text{Ar}})$ ,  $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}$ ,  $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$ ; 847, 830, 800, 780, 722, 700  $\{\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ ; 550, 530, 490, 461,430,412, 329, 203  $\{\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$ ; 352, 342  $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$ ; 387, 379  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$ ; 228, 216  $\nu(\text{Rh}-\text{P})$ . СКР,  $\text{cm}^{-1}$ : 318, 349  $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ .
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta$ , м.д.: 2,05 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 2,17 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 5,81 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,37 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,3–7,8 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,75 уш с (8H, OH).
- ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_{\text{P}} = 24,00$  м.д.,  $^1J_{\text{Rh}-\text{P}} = 235$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2412 [MM]<sup>0</sup>

Соединение {**КР3**'·2[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**12**) или октаацетато(4,6,10,12,16,18, 22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>])октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15, 17, 19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II). Характеристики **12**:

- Состав (%):C<sub>108</sub>H<sub>120</sub>N<sub>4</sub>O<sub>24</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: 50,50, Н 5,63, N 2,54, Р 5,63, Rh 18,70. Вычислено, %: 54,18, Н 5,02, N 2,34, Р 5,18, Rh 17,22.
- ИКС,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3300  $\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1591, 1502  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ; 1462, 1293, 1400  $\nu(\text{P}-\text{Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}} + \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ; 1158, 1130, 1109  $\{\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1073, 1050, 1011 /1020  $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{CO})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu(\text{CCO})_{\text{Ar}} / \nu(\text{PNC})\}$ ; 846, 827, 790, 750,725, 697/ 945  $\{\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) / \nu(\text{NCC})$ ; 556, 500, 490, 460, 430, 416, 255, 181, 121  $\{\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$ ; 342  $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O})$ ; 383  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$ ; 228  $\nu(\text{Rh}-\text{P})$ . СКР,  $\text{cm}^{-1}$ : 308, 340  $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ .
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0,71 т (24H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,09 с (16H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,15 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 2,23 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 5,71 с (4H, CH); 5,77, 5,81 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,84, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,39 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,48–7,6 м (36H<sub>(аром)</sub>); 8,75 уш с (8H, OH).

– ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_P = 29,76$  м.д.,  $^1J_{Rh-P} = 488$  Гц.

Соединение {**KP1**·2[PtCl<sub>4</sub>]} (**7**) или октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)

диплатина(IV). Характеристики **7**:

– Состав (%): C<sub>100</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>. Найдено, %: С 55,00, Н 3,75, Cl 12,25, Р 5,40, Pt 17,91. Вычислено, %: С 54,50, Н 3,45, Cl 12,90, Р 5,63, Pt 17,71.

– ИКС,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3300  $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1605  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ; 1290, 1470, 1440  $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1160, 1157, 1115 { $\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } +  $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$  +  $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1050, 1030, 1000, 920 { $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$  +  $\delta(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{CO}_{\text{Ar}})$ ,  $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}$ ,  $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}$ }; 847, 837, 800, 793, 721, 695 { $\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } +  $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ ; 537, 475, 432, 317, 302, 201, 128, 120 { $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$  +  $\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}}$  + (macrocyclic vibrations)}; 360, 339  $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ ; 288  $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$ ; 205, 191  $\nu(\text{Pt-P})$ .

– ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta$ , м.д.: 5,81 с (4H, CH); 5,79, 5,81 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,86, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,35 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,5–7,8 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,70 уш с (8 H, OH).

– ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_P = 25,47$  м.д.,  $^1J_{Pt-P} = 3751$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2202 [MM]<sup>0</sup>

Соединение {**KP2'**·2[PtCl<sub>4</sub>]} (**11**) октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)

диплатина(IV). Характеристики **11**:

– Состав (%): C<sub>100</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>. Найдено, %: С 54,50, Н 3,50, Cl 12,90, Р 5,60, Pt 17,70. Вычислено, %: С 54,49, Н 3,45, Cl 12,89, Р 5,63, Pt 17,72.

– ИКС,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3405  $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1601, 1504, 1485  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ; 1290, 1470, 1440  $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1187, 1163, 1109 { $\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } +  $\nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}$  +  $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1074, 1047, 1023, 1009, 956, 926 { $\delta[\text{P}(\text{Ar})]$  +  $\delta(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\nu(\text{CO}_{\text{Ar}})$ ,  $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}$ ,  $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}$ }; 848, 837, 800, 752, 728, 693 { $\nu(\text{Ar})$ ,  $\nu(\text{COC})_{\text{Ar}}$ ,  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ } +  $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$ ; 555, 533, 497, 479, 464, 433, 411, 190 { $\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}})$ ,  $\delta(\text{PC}_{\text{Ar}})$  +  $\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}$ ,  $\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}}$  + (macrocyclic vibrations)}; 390, 365, 344  $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ ; 262  $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$ ; 232, 225  $\nu(\text{Pt-P})$ .

– ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 5,80 с (4H, CH); 5,79, 5,82 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,85, 5,94 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,35 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,43–7,52 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,78 уш с (8H, OH).

– ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_P = 46,55$  м.д.,  $^1J_{Pt-P} = 593$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2202 [MM]<sup>0</sup>.

Соединение {**KP3'**·2[PtCl<sub>4</sub>]} (**13**) или октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара(фенил(диэтиламино)фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диплатина(IV). Характеристики **13**:

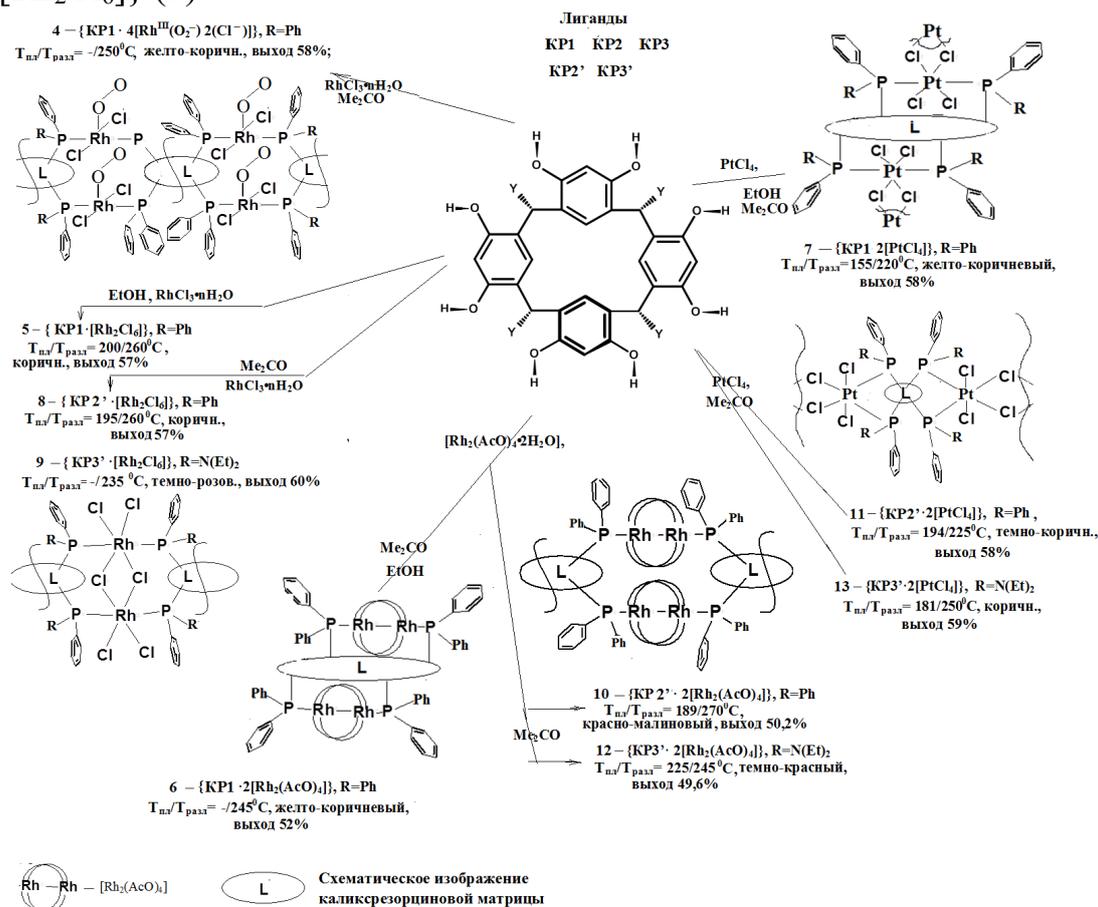
– Состав (%): C<sub>92</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>. Найдено, %: С 47,45, Н 4,60, Cl 13,65, N 2,65, Р 6,00, Pt 18,95. Вычислено, %: 50,60; Н 4,40, Cl 13,02, N 2,57, Р 5,68, Pt 17,87.

- ИКС,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3400  $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$ ; 3061  $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ; 2854  $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1600, 1565  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ ; 1310, 1472, 1394  $\nu(\text{P-Ar}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$ ; 1180, 1170, 1120  $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \nu(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}} + \delta[\text{P}(\text{Ar})]$ ; 1080, 1050, 1040 / 1020  $\{\delta[\text{P}(\text{Ar})] + \delta(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CCO})_{\text{Ar}}\} / \nu(\text{PNC})$ ; 855, 830, 800, 770, 750, 710, 690/ 940  $\{\nu(\text{Ar}), \nu(\text{COC})_{\text{Ar}}, \nu(\text{CC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CH})_{\text{Ar}}\} + \nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) / \nu(\text{NCC})$ ; 556, 500, 490, 460, 430, 416, 255, 181, 121  $\{\nu(\text{P-C}_{\text{Ar}}), \delta(\text{PC}_{\text{Ar}}) + \delta(\text{CCC})_{\text{Ar}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} + (\text{macrocyclic vibrations})\}$ ; 348, 320  $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ ; 262  $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$ ; 232, 225  $\nu(\text{Pt-P})$ .
- ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0,78 т (24H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,12 с (16H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5,68 с (4H, CH); 5,61, 6,03 2с (4H, o-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,12, 6,32 (4H, m-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,38–7,51 м (36H<sub>(аром)</sub>); 8,83 уш с (8H, OH).
- ЯМР<sup>31</sup>P:  $\delta_{\text{P}} = 23,86$  м.д.,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 862$  Гц. Масс-спектр:  $m/z$  2182 [MM]<sup>0</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез комплексов и влияние природы растворителя

Взаимодействием соединений 1 и КР1 в Me<sub>2</sub>CO и EtOH (рис. 2) выделены соответственно продукты с составом {КР1·4[Rh<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Cl<sup>-</sup>)]} (4) и {КР1·[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]} (5).



**Рис. 2.** Схема образования и структурные формулы продуктов 4–13: в КР1 – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; в КР2 – Y = [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>; в КР3 – Y = [Ar–P(Ph<sub>2</sub>)N(Et<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>; в КР2' – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; в КР3' – Y = [Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)]; КР1–КР3, КР2', КР3' – конформация «кресло», *rc*tt-изомер

**Fig. 2.** The scheme of formation and structural formulas of products 4–13: in КР1 – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; in КР2 – Y = [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>; in КР3 – Y = [Ar–P(Ph<sub>2</sub>)N(Et<sub>2</sub>)]; in КР2' – Y = Ar–PPh<sub>2</sub>; in КР3' – Y = [Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)]. КР1–КР3, КР2', КР3' – the "armchair" conformation, *rc*tt-isomer

Взаимодействием соединения **2** с **КР1** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  и  $\text{EtOH}$  получены продукты с одинаковым составом  $\{\text{КР1} \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$  (**6**). Аналогично при взаимодействии соединения **3** с **КР1** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  и  $\text{EtOH}$  образуется соединение с составом  $\{\text{КР1} \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$  (**7**). Квазифосфониевые соли, взаимодействуя с  $\text{EtOH}$ , превращают его в этилгалогениды [12]. Поэтому реакции соединений **1–3** с супрамолекулярными квазифосфониевыми солями **КР2** и **КР3** изучены в  $\text{Me}_2\text{CO}$ , при этом в реакциях соединения **1** с **КР2** и **КР3** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  выделены соответственно продукты  $\{\text{КР2}' \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$  (**8**) и  $\{\text{КР3}' \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_6]\}$  (**9**) (рис. 2).

Характеристики соединений **4–13** по данным ЯМР<sup>31</sup>P- и электронной спектроскопии представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристики соединений **4–13** по данным ЯМР<sup>31</sup>P- и электронной спектроскопии

**Table 1.** Characteristics of compounds **4–13** according to NMR<sup>31</sup>P and electron spectroscopy data

№ соединения	ЯМР <sup>31</sup> P: $\delta_{\text{P}}$ (м.д.); $\Delta\delta_{\text{P}}^*$ (м.д.); $^1J_{\text{M-P}}$ (Гц).	Электронные спектры поглощения ЭСП ( $\text{MeOH}_{\text{безвод}}$ , DMSO или DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ ), $\lambda_{\text{max}}$ / нм: $l=1\text{см}$ ; $\nu_{\text{кюв}}=3\text{мл}$ ; $C=10^{-3}-10^{-4}\text{М}$ ; ПЗ – перенос заряда; тетр. – тетрамер; ПЗМЛ – перенос заряда металл–лиганд; (d-d) – (d-d)-переходы
<b>КР1</b>	-7,00	220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , $n \rightarrow \pi^*$ ; тетр.)
<b>4</b>	26,12; 33,12; 208	230–220, 245, 285 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 340, 530, 550 (ПЗ); 380, 410, 440 (d-d)
<b>5</b>	25,98; 32,98; 163.	230–220, 245, 265, 285, 290 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 310, 340, 370, 400 (ПЗ); 415, 435, 450, 465, 475(d-d)
<b>6</b>	25,00; 32,00; 213.	230, 285 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 380 (ПЗ); 550 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ], 400[ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$ ]
<b>7</b>	25,47; 32,47; 3751.	230-270, 284 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 390, 420, 450, 500, 570, 590 [ПЗ, (d-d)]
<b>КР2</b>	22,00	204, 216, 222, 226, 274, 290 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.)
<b>8</b>	25,78; 3,78; 163.	220–240 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 285 (тетр.); 310, 340 (ПЗ); 400, 450, 470 (d-d)
<b>10</b>	24,00; 2,00; 235.	285 (тетр., $\pi \rightarrow \pi^*$ ); 380, 390 (ПЗ); 550, 530 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ], 465, 440 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$ ].
<b>12</b>	46,55; 24,55; 593.	250, 276, 296, 320 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 344, 365, 400, 450, 497, 570, 600 [ПЗ+ (d-d)],
<b>КР3</b>	45.37	220, 233, 237, 241, 276, 288 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ); 300, 310 (тетр.)
<b>9</b>	71,00; 25,63 140.	220–240, 285, 305, 320 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , $n \rightarrow \pi^*$ , тетр. + ПЗ); 410, 420, 430 (d-d)
<b>11</b>	29,76; –15,61; 488.	295 (тетр., $\pi \rightarrow \pi^*$ ); 370, 395 (ПЗ); 547, 532 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ], 465, 440 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$ ].
<b>13</b>	23,86; –21,51; 862.	232, 262, 276, 296, 316 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , $n \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 344, 365, 464, 497, 570, 590 [ПЗ + (d-d)].
<b>1</b>	-	ЭСП в $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MeOH}_{\text{безвод}}$ : 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530 [ПЗМЛ, (d-d)]
<b>2</b>		ЭСП в $\text{MeOH}_{\text{безвод}}$ , $\text{EtOH}_{\text{безвод}}$ , $\text{H}_2\text{O}$ : 223, 250 (ПЗМЛ, $\text{Rh} \rightarrow \text{OH}_2$ ); 46[ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$ ]; 590 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ].
<b>3</b>	-	ЭСП в $\text{MeOH}_{\text{безвод}}$ , $\text{H}_2\text{O}$ : 225, 250, 380, 460 [ПЗМЛ, (d-d)]

\* $\Delta\delta_{\text{P}} = \delta_{\text{P}}(\text{K}) - \delta_{\text{P}}(\text{L})$ : разница в химических сдвигах комплекса (К) и лиганда (L);

В реакциях соединения **2** с **КР2** и **КР3** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  выделены соответственно продукты состава  $[\{\text{КР2}' \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$  (**10**) и  $\{\text{КР3}' \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\}$  (**11**); соединение **3** с **КР2** и **КР3** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  образует продукты  $\{\text{КР2}' \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$  (**12**) и  $\{\text{КР3}' \cdot 2[\text{PtCl}_4]\}$  (**13**) (рис. 2 см. ранее). Из брутто-формулы соединений **4–13** следует, что значительное влияние на образование и состав стабильных продуктов оказывает растворитель.

Для подтверждения факта образования новых соединений проведены сравнительные исследования продуктов реакции **4–13** и исходных соединений широким комплексом физико-химических методов (см. *эксп. часть*). В таблице 1 (см. ранее) представлены спектральные характеристики соединений **4–13** по данным электронной спектроскопии и ЯМР<sup>31</sup>P спектроскопии, указывающие на образование новых соединений. Предполагаемое отнесение переходов в ЭСП и сигналов резонансов атомов <sup>31</sup>P дано на основе [27–33].

Продукты **4–13** растворяются полностью в диметилформамиде (**DMF**), **DMSO**, частично в **MeOH**, **CHCl<sub>3</sub>**, 1,2-дихлорэтане (**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>**). Электропроводность продуктов **4–13** ( $\chi$ ,  $\text{S} \cdot 10^{-6} / \text{см}$ ):  $\sim 154 \div 152$  в **DMSO** (электропроводность **DMSO**:  $\sim 152$ ), что позволяет говорить о нейтральном типе комплексов.

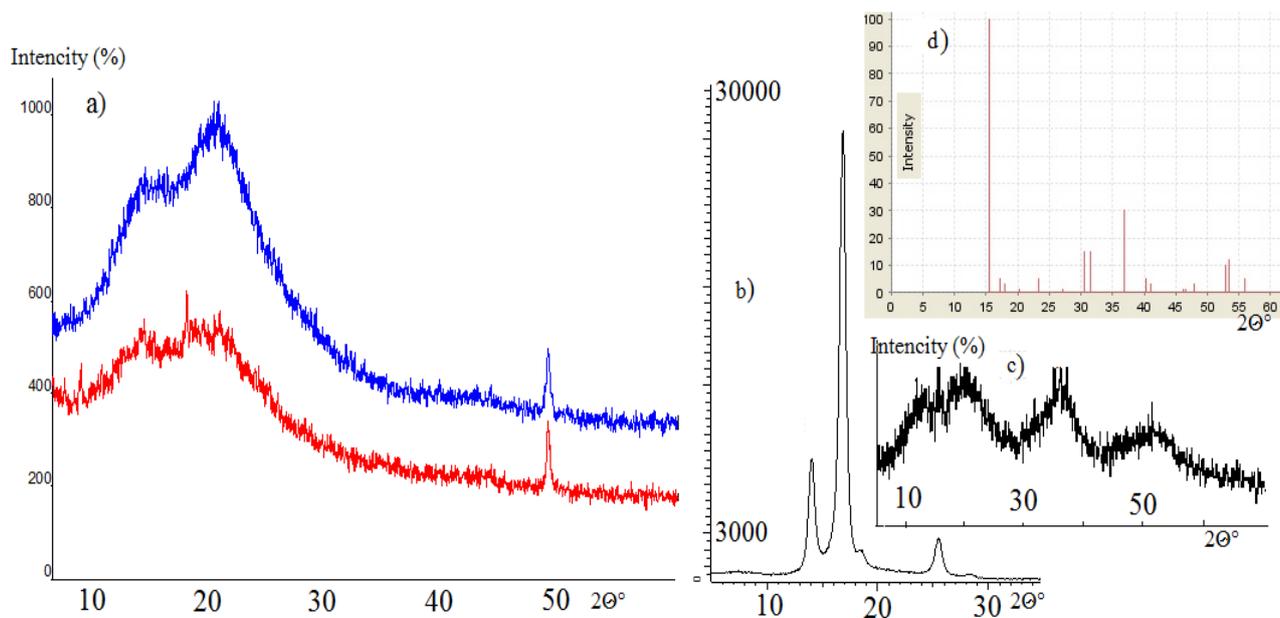
#### *Изучение продуктов 4–7 физико-химическими методами*

Сравнительные исследования продуктов **4–7** и исходных соединений широким комплексом физико-химических методов подтверждают факты комплексообразования. Так, на дифрактограмме соединения **4**, представленной в качестве примера (рис. 3а, красная кривая), интенсивная интерференционная картина наблюдается в области углов рассеяния  $2\theta$  от  $12^\circ$  до  $22^\circ$  и при  $50^\circ$ . В соединении **КР1** (рис. 3а, синяя кривая) наиболее интенсивная интерференционная картина наблюдается в области углов рассеяния  $2\theta$  от  $12^\circ$  до  $22^\circ$  и при  $50^\circ$ . Все рефлексы на кривой интенсивности рентгеновской дифракции уширены.

На дифрактограмме соединения **1**, снятой в инертной атмосфере (рис. 3б) наиболее интенсивные интерференционные пики наблюдаются в области углов рассеяния  $2\theta$   $14^\circ$ ,  $17^\circ$  и  $25,5^\circ$ . На дифрактограмме соединения **1**, снятой в воздухе (рис. 3с), данные рефлексы (уширенные) также присутствуют.

Из сравнительного рассмотрения дифрактограмм соединений **4**, **КР1** и **1** видно, что для соединения **4** наблюдается сохранение пика в области углов рассеяния  $2\theta$  при  $50^\circ$  (рис. 3а, красная кривая). Однако наблюдается смещение или изменение вида интерференционных пиков, как и падение интенсивности пиков по сравнению с соединением **КР1** (рис. 3а, синяя кривая).

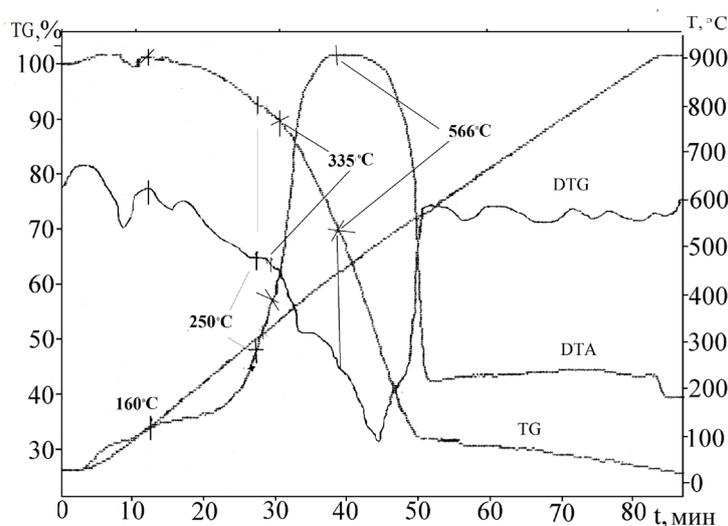
Интерференционная картина в спектрах соединений **4** и **1** также другая (рис. 3а, 3б, 3с). Дифрактограмма продукта **4** (рис. 3а, красная кривая) существенно отличается по числу и положению интерференционных пиков от таковых для чистых компонентов (соединения **1** и **КР1**), указывая, что механохимическое активирование смеси **КР1** и **1** в растворе приводит не только к гомогенному распределению обеих компонент в массе, но и образованию нового устойчивого продукта постоянного состава – соединению **4**.



**Рис. 3.** Экспериментальные дифрактограммы: (а) продукта **4**—красная, соединения **KR1**—синяя; (б) соединения **1** с использованием инертной атмосферы в пленке; (с) соединения **1** в атмосфере воздуха; (д) **RhCl<sub>3</sub>** (International Centre for Diffraction/All rights reserved, кристалл). Съемка для **KR1** и **4** проведена при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси  $\theta_y$  для наглядности (ось  $\theta_y$ —интенсивность в относительных единицах, ось  $\theta_x$ —угол рассеяния,  $2\theta$ , град)

**Fig. 3.** Experimental diffractograms: (a) product **4** is red, compounds **KR1** is blue; (b) compounds **1** using an inert atmosphere in a film; (c) compounds **1** in an air atmosphere; (d) **RhCl<sub>3</sub>** (International Centre for Diffraction/All rights reserved, crystal). The survey for **KR1** and **4** was carried out with stationary samples, the curves are shifted relative to each other along the  $\theta_y$  axis for clarity ( $\theta_y$  axis is the intensity in relative units,  $\theta_x$  axis is the scattering angle,  $2\theta$ , deg)

Дериватограмма соединения **4** (рис. 4) характерна для внешнесферных металлокомплексов каликс[4]резорцинов с большим числом водородных связей



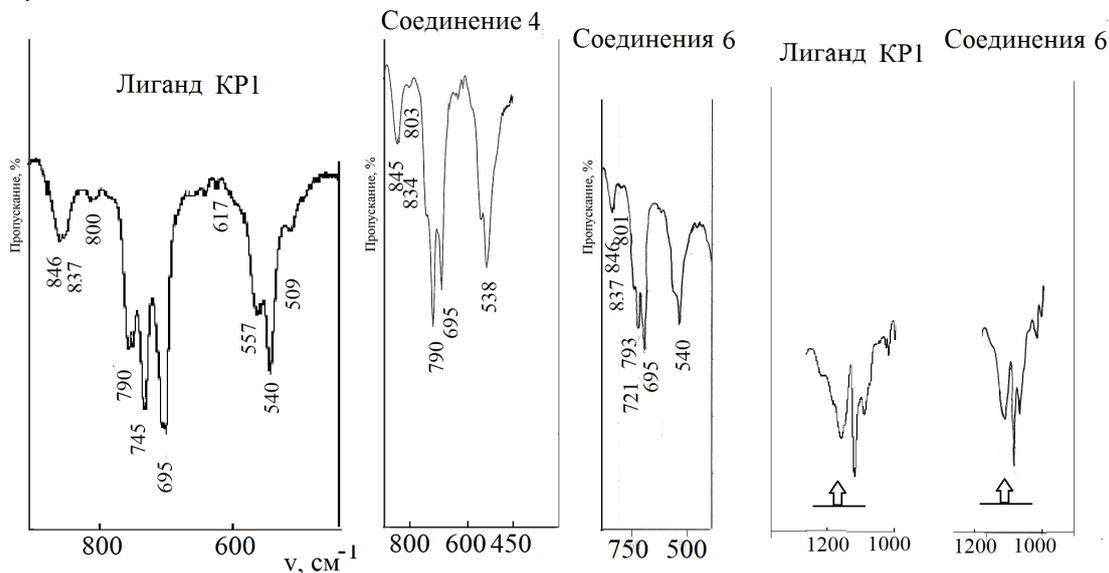
**Рис. 4.** Дериватограмма соединения **4**

**Fig. 4.** Derivatogram of compound **4**

При этом происходит двухступенчатое разложение продукта **4** в интервалах 160–355°C (найдено ~ 11,3%; вычислено 11,27%) и 355–566°C (найдено ~ 56,2%, вычислено 56,19%). Суммарная потеря массы и твердый остаток (найдено ~, вычислено) составляют 67,5, 67,68% и 32,0, 32,29%. Термически устойчивый остаток представлен смесью нестехиометрических соединений родия с кислородом и хлором –  $Rh_2O_4Cl_8$ . Анализируя кривую ДТА, можно отметить, что продукт **4** плавится с разложением при 250°C.

В ИКС для продуктов **4–7** (рис. 5) в интервалах 650–800, 510–560, 410–480  $cm^{-1}$  наблюдаются полосы, относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей P–C и P–C<sub>Ar</sub> [34–35]. Данные факты указывают на сохранение фосфорсодержащих групп и связей P–C и P–C<sub>Ar</sub> в синтезированных продуктах. В качестве примера приведены фрагменты ИКС лиганда **KP1** и комплексов **4, 6** в области волновых чисел 800–500  $cm^{-1}$  (рис. 5). Колебания связей P–C и P–C<sub>Ar</sub> в интервале 410–480  $cm^{-1}$  более четко проявляются в области ИКС от 500–200  $cm^{-1}$  (см. далее рис. 9, 11, 13).

Конформационное состояние **KP1** в процессе реакции практически не меняется. В ИКС для *rac*-изомеров **KP1** и **4–7** в конфигурационно-зависимой области [36] наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно в виде двух максимумов поглощения в интервалах 1170–1130  $cm^{-1}$  и дублета в интервалах 870–820  $cm^{-1}$  (см. *эксп. часть*). В качестве примера приведены фрагменты ИКС соединений **KP1, 6** (рис. 5).



**Рис. 5.** Фрагменты ИК спектров соединений **KP1** и **4, 6** (800–500, 1200–1000  $cm^{-1}$ )

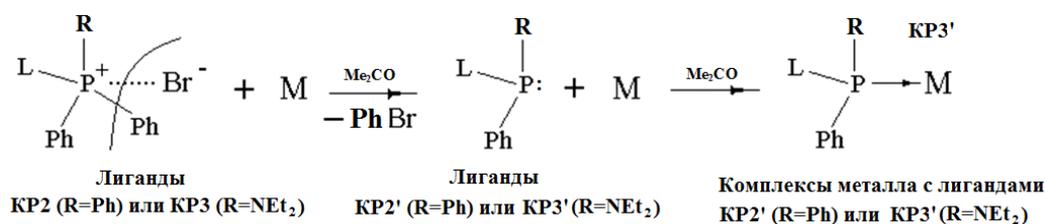
**Fig. 5.** Fragments of IR spectra of compounds **KP1** and **4, 6** (800-500, 1200–1000  $cm^{-1}$ )

Для продуктов **4–7** наблюдается уширение спектров ЯМР<sup>1</sup>H, однако рассмотрение в совокупности со спектром **KP1** позволило выделить сигналы конформационно-зависимых протонов [37]. В спектре ЯМР<sup>1</sup>H **KP1** обнаружены два синглетных сигнала в области 5,77 м.д. и 6,55 м.д., относящихся к *орто*-протонам резорцинольного кольца. *Мета*-протоны резорцинольного кольца

представлены в виде перекрестных синглетов в области 6,35 м.д. Для протонов метиновых групп наблюдаются сигналы в области 5,91 м.д. В результате комплексообразования в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H соединений 4–7 (см. эксп. часть) сигналы конформационно зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях удваиваются  $\delta$  (м.д.): 5,81 с (4H, CH); 5,77–5,78 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 5,83–5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,21–6,39 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

### Изучение продуктов 8–13 физико-химическими методами

Соединения 8–13 являются устойчивыми диамагнитными комплексами неионного типа, состав и строение которых позволяет утверждать, что в полярном Me<sub>2</sub>CO в присутствии ионов родия или платины происходит гетеролитический разрыв одной из связей P–Ph с отщеплением PhBr (рис. 6 см. ниже). В результате фрагменты в виде [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> в соли КР2 и [Ar–P(Ph<sub>2</sub>)N(Et<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> в соли КР3 преобразуются соответственно в группы [Ar–PPh<sub>2</sub>] и [Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)], образуя каликсфосфины КР2' и КР3' (рис. 6). Наблюдаемые внутрисферные превращения лигандов отмечены в работах [35, 38–39] и объясняются свойствами квазифосфониевых солей в полярном Me<sub>2</sub>CO [12]. В супрамолекулярных квазифосфониевых солях протекают аналогичные процессы вследствие дестабилизации электронной плотности под влиянием протонных кислот или кислот Льюиса, какими являются соединения 1 и 3. Соединение 2 при комплексообразовании во внутренней сфере также превращается в кислоту Льюиса.



**Рис. 6.** Схема взаимодействия соединений 1–3 с КР2 и КР3: показаны внутрисферные превращения групп [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> (в КР2) и [Ar–P(Ph<sub>2</sub>)N(Et<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> (в КР3) в группы [Ar–PPh<sub>2</sub>] (в КР2') и [Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)] (в КР3'), где М – ион металла; L – каликсрезорциновая структура с радикалами (R = Ph или R = NEt<sub>2</sub>)

**Fig. 6.** Diagram of the interaction of compounds 1–3 with КР2 and КР3: the intraspherical transformations of the groups [Ar–PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> (in КР2) and [Ar–P(Ph<sub>2</sub>)N(Et<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> (in КР3) into the groups [Ar–PPh<sub>2</sub>] (in КР2') and [Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)] (in КР3'), where М is a metal ion; L is a calixresorcine structure with radicals (R = Ph or R = NEt<sub>2</sub>)

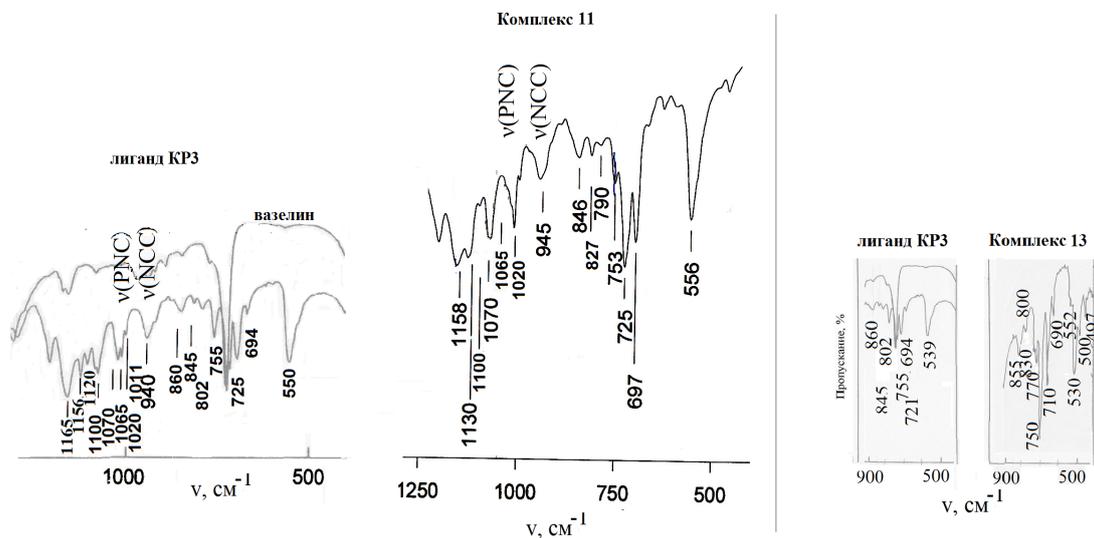
В результате внутрисферных превращений, инициированных растворителем [40] и способствующим понижению восстановительной активности лиганда, образующиеся арилдифенилфосфиновые группы в КР2' и арилдиэтиламинофенилфосфиновые группы в КР3' с неподеленной электронной парой на атоме фосфора дают стабилизирующий эффект, обеспечивая устойчивость степени окисления атома фосфора и иона металла в комплексах [34]. Далее процесс связан с донорно-акцепторным взаимодействием с участием неподеленной пары электронов атомов фосфора

по механизму нуклеофильного присоединения или нуклеофильного замещения подобно реакциям с лигандом **KP1** с образованием связей М–Р между ионами металлов соединений **1–3** и [Ar–PPh<sub>2</sub>] группами (в **KP2'**) либо [Ar–P(Ph)N(Et<sub>2</sub>)] группами (в **KP3'**).

При наличии двух электродонорных центров (P–, N–) возможно образование связи с переходными металлами по обоим центрам. В комплексах **9, 11, 13** в комплексообразовании участвует фосфорный центр, как более поляризуемый и обладающий стабилизирующим эффектом, что отмечено, например, в [18].

Вывод подтверждается, в частности, отсутствием валентных колебаний связей металл–азот в области 500–400 см<sup>-1</sup> в ИКС, а также практически отсутствием изменений в частотах валентных колебаний связей (N–C–C) и (P–N–C) (см. *эксп. часть*). В ИКС продуктов **8–13** наблюдаются полосы поглощения в интервалах 650–800 см<sup>-1</sup>, 420–480 см<sup>-1</sup> и 520–560 см<sup>-1</sup>, относимые в спектрах третичных фосфинов к валентным и деформационным колебаниям связей P–C, P–C<sub>Ar</sub> (см. *эксп. часть*). В качестве примера на рисунке 7 приведены фрагменты ИКС соединений **KP3** и **11** в области волновых чисел 1200–500 см<sup>-1</sup>.

Внутрисферные превращения фосфорсодержащих центров не затрагивают конформационное и конфигурационное состояние лигандов в комплексах **8–13**. В конфигурационно-зависимой области наблюдается комплекс конформационно-чувствительных колебаний супрамолекулы соответственно в виде максимумов поглощения в интервалах 1170–1130 см<sup>-1</sup> и дублета в интервалах 870–820 см<sup>-1</sup> (см. *эксп. часть*) [36], что видно, в частности, на рисунке 7 для комплексов **11** и **13**.



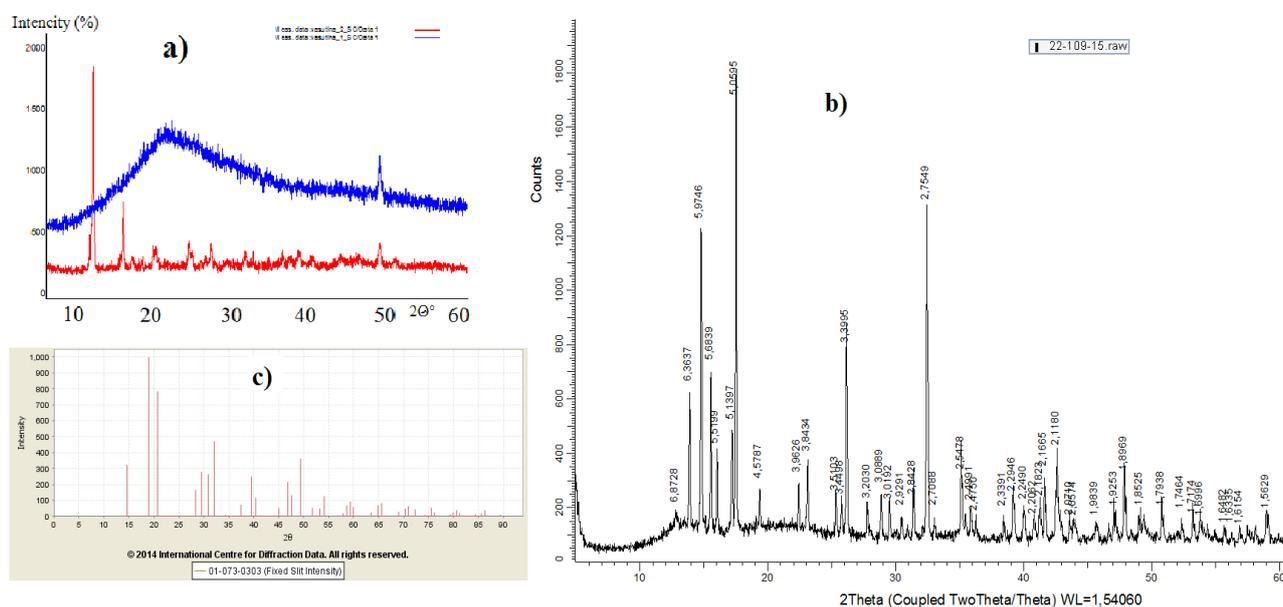
**Рис. 7.** Фрагменты ИК спектров соединений **KP3** и **11, 13** (1200–500 см<sup>-1</sup>)

**Fig. 7.** Fragments of IR spectra of compounds **KP3** and **11, 13** (1200–500 cm<sup>-1</sup>)

Колебания в области 410–480 см<sup>-1</sup> более четко проявляются в интервале 500–200 см<sup>-1</sup> ИК спектра и представлены далее на рисунках 11, 13.

Сигналы конформационно зависимых протонов в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H лигандов **KP2** и **KP3** наблюдаются соответственно ( $\delta$ , м.д.): 5,61 с (4H, CН); 5,45, 6,23 2с (4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,23, 6,56 2с (4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) и 5,62 с (4H, CН); 5,51, 6,03 2с (4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,12, 6,32 (4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). В результате внутрисферных превращений фосфорсодержащих групп и комплексообразования наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец в вышеозначенных областях в ЯМР<sup>1</sup>H спектрах продуктов **8–13** (подробнее см. экспер. часть).

Кривые интенсивности рентгеновской дифракции комплексов **8–13**, имеют разный вид. Для ряда исследуемых образцов комплексов наблюдаются дифрактограммы, отличающиеся по числу и по положению интерференционных пиков от чистых компонентов, что указывает на образование новых устойчивых продуктов с постоянным составом.



**Рис. 8.** Экспериментальные дифрактограммы: (а) продукта **11**—красная, соединения **KP2**—синяя; (б) соединения **3** (порошок) с использованием инертной атмосферы в пленке; (с) **PtCl<sub>4</sub>** (International Centre for Diffraction/All rights reserved, кристалл). Съемка для **KP2** и **11** проведена при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси  $Oy$  для наглядности (ось  $Oy$  —интенсивность в относительных единицах, ось  $Ox$  — угол рассеяния,  $2\theta$ , град)

**Fig. 8.** Experimental diffractograms: (a) product **11** is red, compounds **KP2** is blue; (b) compounds **3** (powder) using an inert atmosphere in a film; (c) **PtCl<sub>4</sub>** (International Centre for Diffraction/All rights reserved, crystal). The survey for **KP2** and **11** was carried out with stationary samples, the curves are shifted relative to each other along the  $Oy$  axis for clarity ( $Oy$  axis is the intensity in relative units,  $Ox$  axis is the scattering angle,  $2\theta$ , deg)

Некоторые из комплексов являются высокодисперсными веществами и имеют так называемое дифракционное гало. В большинстве случаев все рефлексы на кривых интенсивности рентгеновской дифракции уширены. В качестве примера приведена дифрактограмма соединения **11** (рис. 8).

### Структурно-химический аспект образования комплексов 5, 8, 9

Соединение **1**, имея сложную полимерную структуру и являясь кислотой с составом  $(\text{H}_3\text{O})\cdot\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [45–46], в совокупности со свойствами используемых растворителей [44] влияет на ход химической реакции и приводит к образованию различных по составу и строению комплексов **4** и **5**. (рис. 2).

Соединение **8** (рис. 2), содержащее лиганд **KP2'** с арилдифенилфосфиновыми группами, образующимися в результате внутрисферных превращений арилтрифенилфосфониобромидов в лиганде **KP2** по составу и структуре сходно с соединением **5**. Оба продукта имеют близкие физико-химические характеристики, что указывает на одинаковый состав и строение (см. *экспер. часть*, табл. 1, рис. 2). Незначительные отклонения вызваны, очевидно, разными путями образования этих соединений и включением во время синтеза в состав комплекса небольшой доли молекул растворителя в качестве межкристаллитных, которые затем под влиянием температуры или условий хранения могут испариться. В частности, продукты **5**, **8** – коричневые; для **5** –  $T_{\text{пл}} / T_{\text{разл.}} = 200 / 260^\circ\text{C}$ , для **8** –  $T_{\text{пл}} / T_{\text{разл.}} = 195 / 260^\circ\text{C}$  (рис. 2).

Соединения **5** и **8** имеют близкие спектральные характеристики в области частот валентных колебаний связей Rh–Cl и Rh–P в ИКС: комплекс **5** –  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 339, 360 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 288 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 205, 191 \text{ см}^{-1}$  (рис. 9); комплекс **8** –  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 335, 350 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 270 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 200, 212 \text{ см}^{-1}$  (см. *экспер. часть*) [26]. В качестве примера приведен ИК спектр соединения **5** (рис. 9).

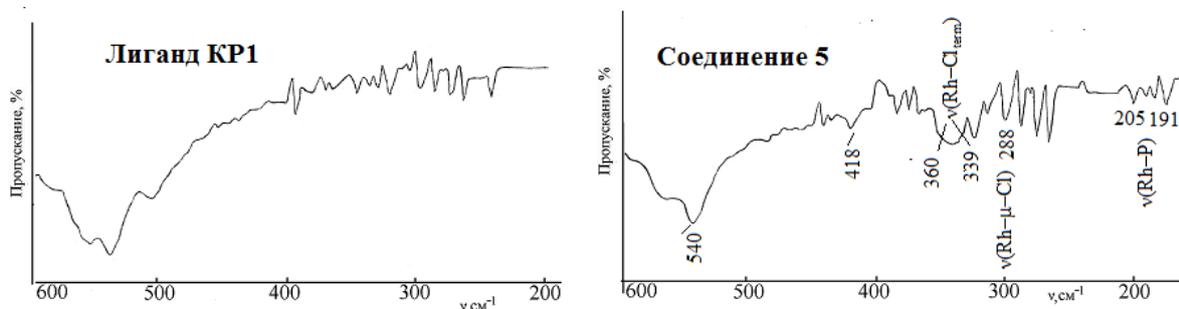


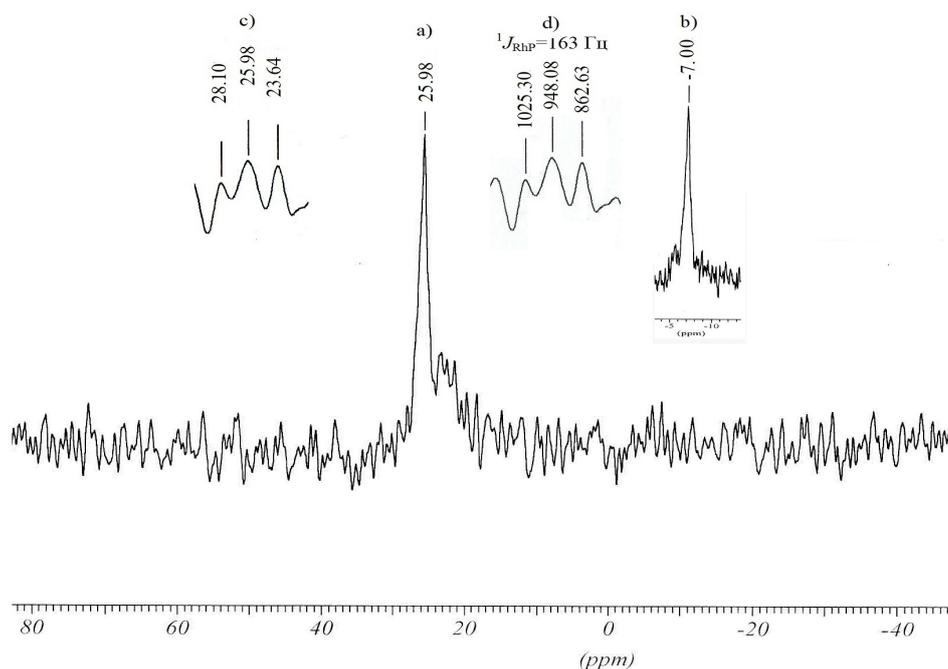
Рис. 9. ИК спектр соединений **KP1** и **5** ( $600\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ )

Fig. 9. IR spectrum of compounds **KR1** and **5** ( $600\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ )

Продукт **9** отличается от продуктов **5**, **8** по составу: в **9** один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу  $\text{NEt}_2$ . Для соединений **9**, **5**, **8** наблюдаются близкие спектральные характеристики в области частот валентных колебаний связей Rh–Cl и Rh–P. В частности, для комплекса **9** –  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 335, 350 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl}) \sim 270 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 200, 212 \text{ см}^{-1}$  (см. *экспер. часть*). Колебания связей Rh–Cl и Rh–P в комплексах **5**, **8** и **9** близки к таковым в комплексах  $\text{Rh}^{\text{III}}$  с рядом других лигандов [26, 43–47].

Положение и значения резонансных сигналов ядер фосфора в спектре ЯМР<sup>31</sup>P комплекса **8** соответствует координированному дифенилфосфину ( $\delta_{\text{р}} 25,78$  м.д.), имея положение и значения близкие к таковым в комплексе **5** ( $\delta_{\text{р}}$

25,98 м.д.). В качестве примера приведен спектр ЯМР<sup>31</sup>P комплекса **5** (рис. 10 табл. 1).



**Рис. 10.** Фрагмент спектра ЯМР<sup>31</sup>P для соединений **KP1** (b) и **5** (a, c, d) в DMSO-d<sub>6</sub>: положение линии сигнала ( $\delta$ , м.д) в спектре ЯМР <sup>31</sup>P раствора соединения **5** (a); положение линии сигнала ( $\delta$ , м.д) в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P раствора соединения **KP1** (b); положение линий сигналов в м.д. (b) и Гц (c) для определения константы спин-спинового взаимодействия (КССВ); частота прибора 166,93 Гц

**Fig. 10.** Fragment of the <sup>31</sup>P NMR spectrum for compounds **KR1** (b) and **5** (a, c, d) in DMSO-d<sub>6</sub>: the position of the signal line ( $\delta$ , m.d.) in the NMR spectrum of the <sup>31</sup>P solution of compound **5** (a); the position of the signal line ( $\delta$ , m.d.) in the NMR spectra of the <sup>31</sup>P solution of the compound **KR1** (b); the position of the signal lines in m.d. (b) and Hz (c) to determine the spin-spin interaction constant (KSSV); the frequency of the device is 166.93 Hz

Значения константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{M-P}$  (КССВ) в соединениях **5**, **8** аналогичны ( $^1J_{Rh-P}=163$  Гц) и соответствуют координированному Rh<sup>III</sup>. На основании величин КССВ можно заключить, что электроноакцепторные свойства фосфорсодержащих групп, входящих в **KP1** и в **KP2'** аналогичны, что указывает на идентичность этих групп (табл. 1) [33].

Положение и значения резонанса <sup>31</sup>P в соединении **9** соответствует координированному диэтиламинофенилфосфину –  $\delta_p$  71,00 м.д. и значения КССВ – Rh<sup>III</sup> ( $^1J_{Rh-P}=140$  Гц).

Очевидно, изменения в природе заместителей (X, Y, Z) у атома фосфора в Р(III)-содержащем фрагменте отражаются на величине координационного сдвига, который повышается при переходе от Р(III)-групп в соединении **8** к Р(III),N(III)-группам в продукте **9**, т.е. с увеличением электроноакцепторности групп. Увеличение суммарной электроотрицательности N-гетероатомов-заместителей при атоме фосфора подтверждает и разница в значениях КССВ ( $\Delta^1J_{Rh-P}$ ) между комплексами **5**, **8** и **9**, составляющая  $\Delta^1J_{Rh-P} = 23$  Гц (табл. 1).

Изучение характеристик соединений **5** и **8** позволяет заключить, что состав и строение у них аналогичные. Соединение **9** отличается от соединений **5** и **8** по составу: один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу  $-\text{NEt}_2$ . Но по строению все три продукта аналогичны (рис. 2). Структурной единицей в соединениях **5**, **8**, **9** является симметричный диамагнитный биядерный комплекс со связями  $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ , образуемыми арилдифенилфосфиновыми группами (соединения **5**, **8**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами (соединение **9**) с фрагментами ди-( $\mu$ -хлоро)-тетрахлородиродий(III) вне полостей каликсрезорциновых матриц (рис. 2).

### Структурно-химический аспект образования комплексов **6**, **10**, **12**

Комплексообразование с участием соединения **2** протекает с замещением аксиальных лигандов – молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В ИКС соединения **6** наблюдается по одной частоте  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 378 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 336 \text{ см}^{-1}$  (рис. 11) что указывает на образование связей одного типа для каждого из фрагментов  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ . Две частоты  $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 233, 220 \text{ см}^{-1}$  указывают на разную длину связей с лигандами (рис. 13) [30, 32, 48–51].

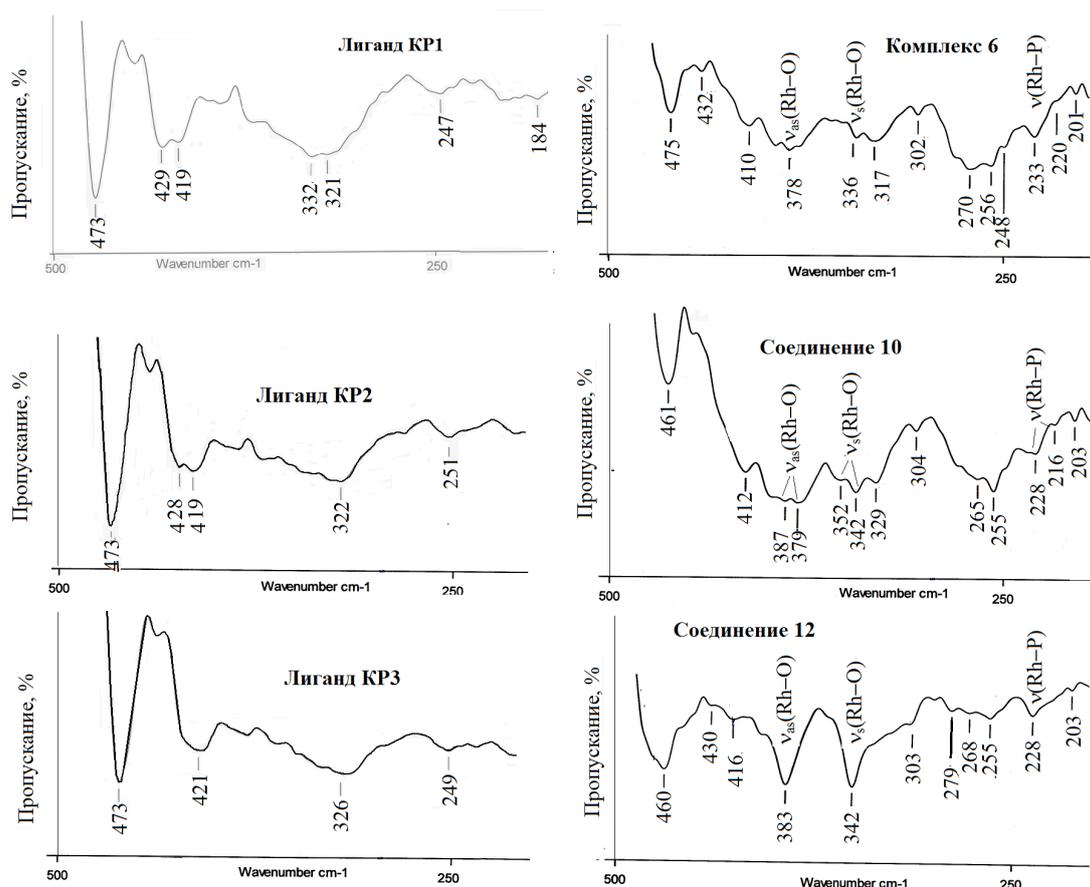


Рис. 11. ИК спектры соединений **KP1** и **6**, **KP2** и **10**, **KP3** и **12** ( $500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ )

Fig. 11. IR spectra of compounds **KR1** and **6**, **KR2** and **10**, **KR3** and **12** ( $500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ )

В ИКС соединения **10** наблюдаются по две частоты связей  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 387, 379 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 352, 342 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 228, 216 \text{ см}^{-1}$  (рис. 14). В ИКС

соединения **12** наблюдается по одной частоте связей  $\nu_{as}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 383 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{Rh}-\text{O}) \sim 342 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 228 \text{ см}^{-1}$  (рис. 14) [30, 32, 48–51].

В СКР в области  $300\text{--}100 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются линии средней интенсивности: соответственно для **6** –  $316, 349 \text{ см}^{-1}$ , для **10** –  $318, 349 \text{ см}^{-1}$ , для **12** –  $308, 340 \text{ см}^{-1}$ . Согласно данным эксперимента [30, 49] и расчетам [31] в этом интервале волновых чисел находятся частоты  $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$  одинарной связи в комплексах  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$  с ацетатными мостиками.

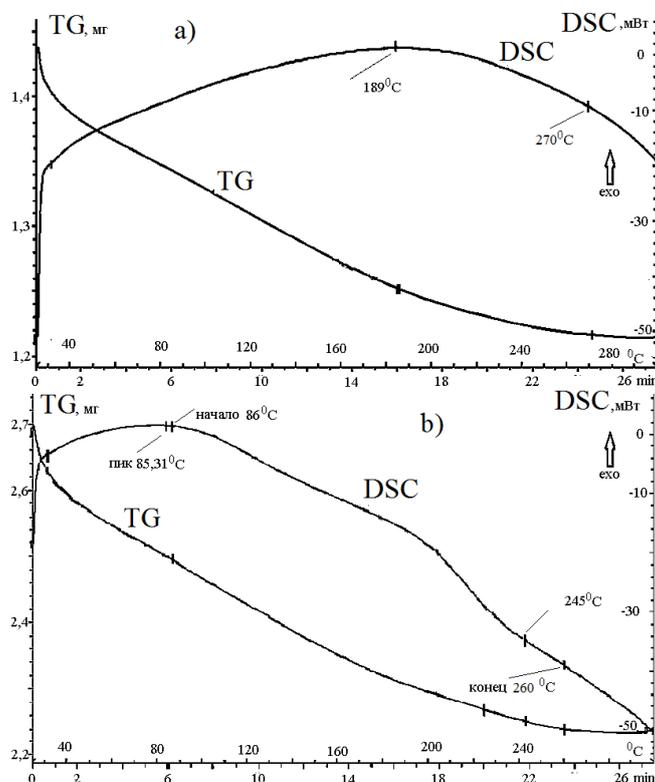
Все продукты (**6**, **10**, **12**) имеют симметричное строение: положение и величина смещения сигналов резонансов  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{P}} 25,00 \text{ м.д}$  – **6**;  $\delta_{\text{P}} 24,00 \text{ м.д}$  – **10**;  $\delta_{\text{P}} 29,76 \text{ м.д}$  – **12**), свидетельствует об участии в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа (табл. 1). Резонансные сигналы  $\delta_{\text{P}}$  соответствуют координированному дифенилфосфину (соединения **6**, **10**) или координированному аминодиметилфенилфосфину (соединение **12**) [33].

Значения КССВ соответствуют комплексам  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$  [33]:  $^1J_{\text{Rh}-\text{P}}=213 \text{ Гц}$  для **6**;  $^1J_{\text{Rh}-\text{P}}=235 \text{ Гц}$  для **10**;  $^1J_{\text{Rh}-\text{P}}=488 \text{ Гц}$  для **12** (табл. 1) Разница в значениях КССВ ( $\Delta^1J_{\text{Rh}-\text{P}}$ ) между комплексами **6** и **10** незначительна, составляя  $22 \text{ Гц}$ . Между комплексами **10** и **12** или **6** и **12** наблюдается увеличение значения  $\Delta^1J_{\text{Rh}-\text{P}}$  соответственно до  $253 \text{ Гц}$  или до  $275 \text{ Гц}$ , что связано с увеличением электроноакцепторной способности диэтиламинофенилфосфиновых групп в **КРЗ'**.

Расстояние между донорными атомами фосфора в **КР1**, рассчитанное в [19] составляет  $10\text{--}12 \text{ \AA}$ . Расстояния  $(\text{Rh}-\text{Rh})$  и  $(\text{Rh}-\text{P})$  в  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{PPh}_3]$  составляют соответственно  $2,42\text{--}2,52 \text{ \AA}$  и  $2,5 \text{ \AA}$  [30–32, 48–49]. Физико-химические характеристики соединения **6** позволяют сделать вывод, что атомы родия связаны с атомами фосфора арилдифенилфосфиновых фрагментов внутримолекулярно (рис. 2). Вследствие оттягивания связью  $(\text{Rh}-\text{Rh})$  электронной плотности часть ацетатных групп связывается по типу  $(\pi-\pi)$ -стэкинга с полостью **КР1**, а часть ацетатных групп — межмолекулярно с полостью последующей молекулы **КР1**. Подобное связывание отмечено, например, для комплексов  $\text{Co}$  (III) с разным лигандным окружением [52], поскольку гидрофобная полость каликс[4]резорцинов способна селективно связывать положительно заряженные органические группы и катионы. Для соединения **6** связывание по типу  $(\pi-\pi)$ -стэкинга с полостью **КР1** подтверждается тем, что частоты колебаний связей ацетатных групп в комплексах (см. *эксп. часть*) смещаются по сравнению с таковыми для  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [49, 50–51].

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии TG/DSC (рис. 12 см. далее) продуктов **6**, **10**, **12** и данные по их  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{разл}}$  являются подтверждением выводов по данным ИКС и ряда других методов, которыми исследованы вышеозначенные продукты. Так, соединение **6** плавится с разложением ( $T_{\text{пл}}/T_{\text{разл.}} = 245^\circ\text{C}$ ). Аналогичный ему по составу, но отличный по способу связывания фрагментов  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  с каликсрезорциновой матрицей, продукт **10** плавится ( $T_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$ ), а затем разлагается ( $T_{\text{разл.}} = 270^\circ\text{C}$ ),

что хорошо прослеживается на кривых TG/DSC (рис. 12). Это указывает на наличие межмолекулярных связей в соединении **10** и на разные типы связывания фрагментов  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  с каликсрезорциновой матрицей: внутримолекулярно в соединении **6** и межмолекулярно в соединении **10** по отношению к каликсрезорциновой структуре.



**Рис. 12.** TG/DSC-кривые нагревания образцов: (a) – **10**, (b) – **6**

**Fig. 12.** TG/DSC-heating curves of samples: (a) – **10**, (b) – **6**

Комплекс **12** по структуре подобен комплексу **10**, отличаясь лишь составом функциональных групп (арилдифенилфосфиновые в соединении **10** и арилдиэтиламинофенилфосфиновые в соединении **12**). На основании данных ИКС можно резюмировать, что атомы родия в комплексах **10** и **12** связаны с атомами фосфора арилдифенилфосфиновых или арилдиэтиламинофенилфосфиновых фрагментов межмолекулярно.

Таким образом, структурной единицей в комплексах **6**, **10**, **12** является симметричный диамагнитный тетраядерный комплекс, образующийся с помощью арилдифенилфосфиновых групп в соединениях **6**, **10** или арилдиэтиламинофенилфосфиновых групп в соединении **12** каликсрезорциновых матриц за счет связей  $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$  и фрагментов  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  (рис. 2 см. ранее).

Продукт **6** представляет собой соединение с внутрисферно расположенной по отношению к фрагментам  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  каликсрезорциновой структурой. Продукт **10** отличается от соединения **6** по строению и представляет собой соединение с внешнесферно расположенной по отношению к фрагментам  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  каликсрезорциновой структурой. Соединение **12** отличается по составу от соединения **10**: один из фенильных радикалов в

фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу  $-N(Et_2)$ . Но по строению продукты **12** и **10** аналогичны. При взаимодействиях наблюдается сохранение биядерного кластера  $[Rh_2(AsO)_4]$ .

### Структурно-химический аспект образования комплексов **7**, **11**, **13**

Комплексы платины (**7**, **11**, **13**) имеют симметричное строение. Положения и значения сигналов резонансов  $^{31}P$  ( $\delta_p$  25,47 м.д – соединение **7**;  $\delta_p$  46,55 м.д – соединение **11**;  $\delta_p$  23,86 м.д – соединение **13**) указывают на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроциклов с образованием связей одного типа, соответствуя координированным дифенилфосфину (соединения **7**, **11**) или диэтиламинодифенилфосфину (соединение **13**) (рис. 2, табл. 1).

Значения КССВ соответствуют комплексам Pt(IV) [33]: для соединения **7** –  $^1J_{Pt-P} = 3751$  Гц; для соединения **11** –  $^1J_{Pt-P} = 593$  Гц; для соединения **13** –  $^1J_{Pt-P} = 862$  Гц. Значения КССВ для комплекса **7** указывает, что P(III)-содержащие группы находятся в *транс*-положении по отношению к атомам хлора, а в соединениях **11**, **13** – в *цис*-положении по отношению к атомам хлора, поскольку для *транс*-фосфинов значения КССВ более высокие, чем для *цис*-фосфинов [53]. Очевидно, процессы внутрисферных превращений лигандов во время взаимодействий оказывают влияние и отражаются на пространственной ориентации связей P→Pt в соединениях **11** и **13**.

Обычно *цис*- и *транс*-изомеры отличаются температурой плавления ( $^{\circ}C$ ), цветом или количеством частот колебаний связи (Pt–Cl<sub>term</sub>) в ИКС (рис. 13 см. далее).

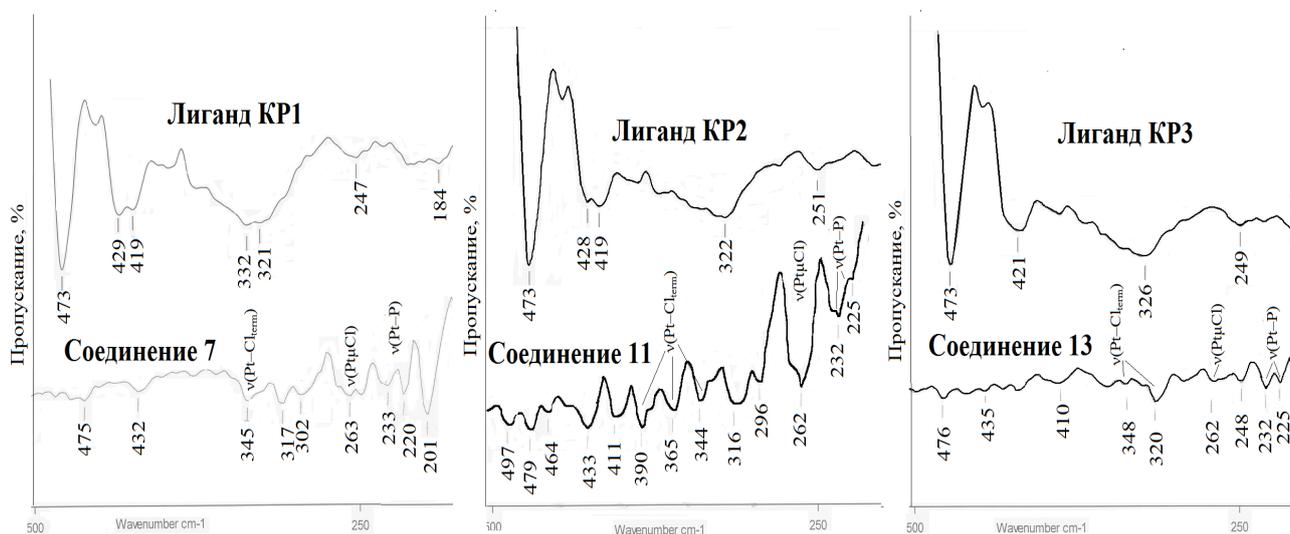


Рис. 13. ИК спектры соединений КР1 и 7, КР2 и 11, КР3 и 13 (500–200  $cm^{-1}$ )

Fig. 13. IR spectra of compounds KR1 and 7, KR2 and 11, KR3 and 13 (500–200  $cm^{-1}$ )

В ИКС частоты валентных колебаний связи Pt–Cl<sub>term</sub> ( $cm^{-1}$ ) для соединения **7** – ~ 345; для соединения **11** – ~ 344, 365, 390; температура плавления ( $^{\circ}C$ ) для соединения **7** – 155; для соединения **11** – 194; цвет для соединения **7**: – желто-коричневый; для соединения **11** – коричневый.

Комплексы **11** и **13** отличаются по составу: в соединении **13** один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу –NEt<sub>2</sub>, но оба являются *цис*-изомерами: для комплекса **11** –  $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 320, 348 \text{ см}^{-1}$

Таким образом, анализ данных ИКС и ЯМР<sup>31</sup>P взаимно подтверждают результаты, указывающие на *транс*-положение атомов фосфора по отношению к атомам хлора в комплексе **7** и *цис*-положение атомов фосфора по отношению к атомам хлора в комплексах **11**, **13**.

Результаты анализа TG/DSC продуктов **7**, **11**, **13**, подробно рассмотренные в [15], указывают на большое число межмолекулярных связей, о чем свидетельствуют протяженные предваряющие плавление участки и постепенная убыль массы, что характеризует вышеозначенные соединения как супрамолекулярные объекты.

Из анализа физико-химических данных по соединениям **7**, **11**, **13** следует, что структурной единицей в них является симметричный диамагнитный биядерный комплекс нейтрального типа со связями P→Pt, образуемыми арилдифенилфосфиновыми группами (соединения **7**, **11**) или арилдиэтиламинофенилфосфиновыми группами (соединение **13**) с фрагментами тетрахлоороплатина(IV).

Продукт **7** представляет собой соединение с внутрисферно расположенной по отношению к фрагментам тетрахлоороплатина(IV) каликсрезорциновой структурой. Продукт **11** отличается от **7** по строению и представляет собой соединение с внешнесферно расположенной по отношению к фрагментам тетрахлоороплатина(IV) каликсрезорциновой структурой. Соединение **13** отличается по составу от **11**: один из фенильных радикалов в фосфорсодержащих фрагментах замещен на группу –NEt<sub>2</sub>. Но по строению продукты **11** и **13** аналогичны (рис. 2).

### **Функциональные возможности синтезированных продуктов**

Перспективы практического использования синтезированных соединений заложены в функциональности этих комплексов. Так, в частности, в продукте **6** родиевый центр в супрамолекулярном комплексе сохраняет каталитические свойства, характерные для карбоксилатных кластеров (Rh<sup>II</sup>)<sub>2</sub>. На примере реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты при изучении кинетики реакции и анализе влияния концентрации соединения **6** и температуры на **ТОФ** (turn over frequency или частота оборота каталитического центра) реакции установлено, что **ТОФ** (2106 час<sup>-1</sup>) на порядок выше, чем для комплексов с немакроциклической структурой лиганда. Например, для RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O – **ТОФ** равен 360 час<sup>-1</sup>; для Rh<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>[P(OEt)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> – **ТОФ** равен 302 час<sup>-1</sup>. Таким образом, усиление стерического экранирования каталитического центра полезно для контроля стерео- и региоселективности в процессах [22].

Модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ) *Desulfobacter* в водонефтяной эмульсии в присутствии комплекса **6** показали, что последний проявляет бактерицидные свойства в процессах биodeградации нефти и может

использоваться как эффективный бактерицид в зоне низких концентраций 0,045–0,07 г/л [14]. Наивысшая бактерицидная активность наблюдается при 0,07 г/л, составляя 100 %. С увеличением концентрации ( $C > 0,07$  г/л) бактерицидная активность плавно снижается и при  $C = 0,3$  г/л минимальна, составляя  $\sim 13\%$  и достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций 0,01–0,02 г/л.

Соединение **4** также проявляет значительную бактерицидную активность в зоне низких концентраций в узком интервале 0,045 г/л–0,14 г/л. Наивысшие бактерицидные свойства наблюдаются при  $C = 0,07$  г/л, составляя 100 %. При этом у лиганда **KP1** бактерицидная активность составляет 91%. С увеличением  $C > 0,07$  г/л соединения **4** бактерицидная активность плавно снижается. При  $C = 0,3$  г/л бактерицидная активность у лиганда **KP1** выше, чем у соединения **4**, составляя соответственно +27% и +13% [21].

Максимально обеспечивающей взаимодействием вещества с клетками бактерий и наиболее благоприятной для проявления бактерицидных свойств в широкой зоне концентраций является мицелярная форма, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул [54]. В изучаемых соединениях **KP1**, **6**, как и **4**, каликсрезорциновая матрица находится в конформации «кресло» и rctt-конфигурации, не способствующей образованию мицеллярных форм резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул.

По сравнению с **KP1** у комплексов **6** и **4** в исследуемой области 0,045 г/л–0,14 г/л концентраций бактерицидные свойства выражены сильнее на 7–10%, что объясняется присутствием ионов родия. Ингибирующие свойства соединения **KP1** уменьшены за счет сопряжения неподеленной электронной пары атома фосфора с  $\pi$ -связями фенильных групп, что в свою очередь уменьшает бактерицидную активность группировок  $-PPh_2$ .

Антиоксидантная активность соединений в процессах биodeградации нефти зависит от бактерицидной активности [21]. В частности, для соединения **4** наблюдается невысокая антиоксидантная активность (на уровне 40–10%) при его концентрации 0,3 г/л. Однако сравнительно плавное снижение антиоксидантной активности в течение 12-дневного цикла позволяет рекомендовать его в качестве ингибитора биокоррозии.

Из синтезированных соединений **4–13** выделяется комплекс **4** с составом  $\{KP1 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-) \cdot 2(CF)]\}$ , обладающий наиболее эффективной каталитической активностью к ряду процессов.

Так, каталитические свойства соединения **4** исследованы в реакции комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров (метилметакрилата, винилацетата, стирола) [23]. Ниже, в таблице 2 приведены для сравнения параметры полимеризации метилметакрилата и винилацетата с использованием некоторых иницирующих систем.

**Таблица 2.** Параметры полимеризации метилметакрилата и винилацетата с использованием различных иницирующих систем

**Table 2.** Polymerization parameters of methyl methacrylate and vinyl acetate using various initiating systems

Реакционная смесь	Время, ч	Конверсия, %	Молекулярная масса	Ссылки
[метилметакрилат]=7,5 М; [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 19,5·10 <sup>-3</sup> М; [2,2-дихлорацетофенон] = 39·10 <sup>-3</sup> М; [PPh <sub>3</sub> ]=27,3·10 <sup>-3</sup> М (в тетрагидрофуране TGF при 60°C)	21	75	18500	55
[метилметакрилат]=7.5 М; [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 3,9·10 <sup>-3</sup> М; [2,2-дихлорацетофенон] = 39·10 <sup>-3</sup> М; [PPh <sub>3</sub> ] = 0,14 М (в TGF при 60°C)]	24	100	28500	56
[метилметакрилат] = 5,2 М; [соединение 4] = 1,25·10 <sup>-4</sup> М; [перекись бензоила (ПБ)] = 0,1106 М; формамид (F): диоксан (DO) = 10: 90 об. % при 60°C	1,5	100	36700	23
[метилметакрилат] = 9,4 М; [пероксид лаурила] = 0,4 вес. % [N-ацетил-ε-аминокапроновой кислоты ацетиламид] = 0,8·10 <sup>-4</sup> М	0,2	100	60000	7
[винилацетат]= 5,2 М; [ПБ] = 0.1106 моль/л; [соединение 4] = 1,25·10 <sup>-4</sup> М при 70°C; (F: DO = 20: 80 об. %, 60°C).	0,7	100	3700	23
[винилацетат] = 10,8 М; [винилацетат] <sub>0</sub> / [CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> = 117 при 50°C; [CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]/[Fe(OAc) <sub>2</sub> ]/[пентаметилдиэтилентриамин] = 1/1/1	0,2	46	4300	57
[винилацетат]=10,8 М; [винилацетат] <sub>0</sub> / [CCl <sub>4</sub> ] = 117 при 50 °C; [CCl <sub>4</sub> ]/[Fe(OAc) <sub>2</sub> ]/[пентаметилдиэтилентриамин]=1/1/1	0,4	63	7800	57

Каталитические свойства соединения **4** исследованы также в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты [20]. Исходя из принципов минимального воздействия на окружающую среду, эта реакция может использоваться для удаления избытков HCOOH в процессах, где она образуется в качестве побочного продукта или при гидрировании различных молекул [3]. При этом получаемый молекулярный водород признан одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии безвредных для окружающей среды [5]. Более подробно результаты исследований каталитических свойств соединения **4** приведены в статье [58].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав и строение образующихся продуктов не зависят от свойств растворителя (Me<sub>2</sub>CO, EtOH) при взаимодействиях дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина **KP1** с [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O] (соединение **2**) или PtCl<sub>4</sub> (соединение **3**). В результате формируются одинаковые по составу и

строению комплексы (продукты **6**, **7**). При взаимодействиях дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина **КР1** с  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (соединение **1**) наблюдается образование различных по составу и строению соединений в  $\text{Me}_2\text{CO}$  (продукт **4**) и  $\text{EtOH}$  (продукт **5**). Наблюдаемые процессы объясняются совокупным влиянием используемого растворителя и исходных соединений.

Взаимодействие **1**, **3**, **4** с **КР2** или **КР3**, содержащими соответственно по четыре группы в виде арилтрифенилфосфониобромидов  $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$  или арилдиэтиламинодифенилфосфониобромидов  $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$  на нижнем ободе молекулы, наблюдается только в  $\text{Me}_2\text{CO}$ . Под действием растворителя и ионов платиновых металлов независимо от используемого соединения происходят внутрисферные превращения лигандов, при которых группы  $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$  или  $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$  превращаются соответственно в группы: аридифенилфосфиновые  $\text{Ar}-\text{PPh}_2$  или арилдиэтиламинодифенилфосфиновые  $\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)$ . Образование продуктов реакции – соединений **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13** происходит с продуктами внутрисферных превращений лигандов. Соединения **8**, **10**, **12** по составу аналогичны соответствующим продуктам **5**, **6**, **7**, но могут отличаться положением относительно каликстрезорциновой матрицы (внутри- или внешнесферно). Соединения **9**, **11**, **13** по строению аналогичны соответствующим продуктам **8**, **10**, **12**, но в их составе вместо арилдифенилфосфиновых групп находятся арилдиэтиламинодифенилфосфиновые. Во всех комплексах наблюдается образование связей  $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$  или  $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$ . Наблюдается сохранение биядерного кластера  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  с образованием связей  $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ .

Исследованные закономерности по совместному влиянию органических сред ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{EtOH}$ ), соединений платиновых металлов и P(III)-производных каликс[4]резорцинов на выделение в твердую фазу термодинамически стабильных продуктов и наблюдаемая при этом взаимосвязь между функциональными свойствами, составом и строением выделенных супрамолекулярных комплексов открывает возможность для получения соединений с заранее программируемыми свойствами.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Al-Nayili A., Majdi H.Sh., Albayati T.M., Cata Saady N.M. (2022). Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*, 12, 324–340. <https://doi.org/10.3390/catal12030324>.
2. Hai-Long Jiang, Sanjay Kumar Singh, Jun-Min Yan, Xin-Bo Zhang, and Qiang Xu (2010). Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions. *ChemSusChem*, 3(5), 541–549. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000023>.

3. Fukuzumi S., Kobayashi T., Suenobu T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H<sub>2</sub> and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *Chem. Sus. Chem.*, 1(10), 827–834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
4. French S. (2020). The Role of Zero and Low Carbon Hydrogen in Enabling the Energy Transition and the Path to Net Zero Greenhouse Gas Emissions. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 64(3), 357–370. <https://doi.org/10.1595/205651320X15910225395383>.
5. Салаватов Т.Ш., Байрамова А.С., Воробьев К.А. (2021). Использование диоксида углерода в качестве химического сырья. *Вестник Евразийской науки*, 13 (2), <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>.
6. Braunecker W.A., Brown W.C., Morelli B.C., Tang W., Poli R., & Matyjaszewski K. (2007). Origin of Activity in Cu-, Ru- and Os-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, 40 (24), 8576–8585. <https://doi.org/10.1021/ma702008v>.
7. Moineau G., Granel C., Dubois Ph., Jerome R., & Teyssie Ph. (1998). Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst. *Macromolecules*, 31(2), 542–544. <https://doi.org/10.1021/ma971123f>.
8. Farrell N. P. (2015). Multi-Platinum Anticancer Agents. Substitution-Inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8773–8785. <https://doi.org/10.1039/c5cs00201j> <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
9. Aguirre, J.D., Angeles-Boza A.M., Chouai A., Turro Cl., Pellois J.Ph., Dunbar K.R. (2009). Anticancer activity of heteroleptic diimine complexes of dirhodium: A study of intercalating properties, hydrophobicity and *in cellulo* activity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 48, 10806–10812. <https://doi.org/10.1039/B915357H>.
10. Gavrilova E.L., Naumova A.A., Shatalova N.I., Burilov A.R., Pudovik M.A., Krasil'nikova E.A., Konovalov A. I. (2008). The New Type of Calix[4]Resorcines Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, 183(2), 561–565.
11. Джайн В.К., Канаия П.Х. (2011). Химия каликс[4]резорцинареннов. *Успехи химии*, 80 (1), 77–106. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
12. Хадсон Р. (1967). *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. М.: Мир, 1967.
13. Tolman C.A. (1977). Steric Effects of Phosporus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 77(3), 313–346 <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>
14. Фесик Е.В., Гусева Е.В. (2023) Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O] с Р(III)-производным каликс[4]резорцина в органических средах (этанол, ацетон) и исследование бактерицидных свойств в процессах биодеградации нефти. *Успехи в химии и химической технологии*, 37(17), 115–120.
15. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. (2015). Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами. *Журн. неорг. химии*, 6 (7), 908–916.
16. Потапова А. В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013.
17. Гусева Е.В., Морозов В.И., Каримова Д.Т., Гаврилова Е.Л., Наумова А. А., Половняк В. К., Красильникова Е.А. (2010). Взаимодействие трихлорида родия с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами в различных средах. *Журн. общ. химии*, 80(1), 51–63.
18. Гусева Е.В., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Морозов В.И., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Половняк В.К. (2008). Комплексы карбоксилата диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу молекулы Р,N-содержащими фрагментами. *Журн. общ. химии*, 78(12), 1963–1971.
19. Наумова А. А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008.

20. Гусева Е.В., Фесик Е.В., Потапова А.В. (2022). Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh<sup>III</sup> на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. *Макрогетероциклы*, 15(3), 195–203.  
<https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
21. Гусева Е.В., Сахно Т.В., Кутлахметова А.Р., Фесик Е.В. (2022). Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных каликс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе. *Химическая безопасность*, 6(1), 106–131.  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
22. Гусева Е.В., Фесик Е.В. (2022). Каталитическая активность комплексов родия (III) и диродия(II) с каликс[4]фосфином на примере реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Материалы XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. С. 138.
23. Гусева Е.В., Половняк В.К., Потапова А.В. (2011). Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата. *Научно-технический вестник Поволжья*, 6, 60–67.
24. Гусева Е.В., Фесик Е.В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами. *Хим. безопасность (Chemical Safety Science)*, 8 (1), 53–90.
25. Черняев И.И. (1964). Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник. М.: Наука.
26. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
27. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х томах*. М.: Мир.
28. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. (1992). *Спектроскопия органических веществ*. М.: Мир.
29. Буслаева Т.М., Симанова С.А. (2003). Состояние платиновых металлов в растворах. В кн. *Аналитическая химия металлов платиновой группы*. М.: Едиториал УРСС. С. 16–88.
30. Cotton F.A., Murillo C.A., & Wolton R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
31. Сизова О.В., Иванова Н.В. (2006). Электронное строение и спектры тетракарбоксилатных комплексов родия(II). *Коорд. химия*, 32(6), 461–467.
32. Bradley M.P., Bursten E.V., & Turro C. (2001). Excited-State Properties of Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> (L = CH<sub>3</sub>OH, THF, PPh<sub>3</sub>, Py). *Inorg. Chem.*, 40(6), 1376–1379.  
<https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
33. Нифантьев Э.В., Васянина Л.К. (1987). *Спектроскопия ЯМР<sup>31</sup>P*. М.: Типография Моск. Гос. Пед. Инс-т им. В.И. Ленина.
34. Кукушкин Ю.Н. (1987). *Реакционная способность координационных соединений*. Л.: Химия.
35. Шагидуллин Р.Р., Мухаметов Ф.С., Нигматуллина Р.Б. (1977). *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. М.: Наука.
36. Kondyurin A., Rautenberg C., Steiner G., Habicher W. D., Salzer R. (2001). *Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers*. *J. Mol. Struct.*, (563–564), 503–511.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00455-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00455-0)
37. Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. (2012). *Спектроскопия ЯМР в органической химии: в 2 частях. Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C*. Казань: Казанский федеральный университет.

38. Красильникова Е.А. Сентемов В.В., Гаврилова Е.Л. (1993). Синтез амидофосфониевых солей реакцией арилгалогенидов с амидами кислот Р(III) в присутствии солей Ni (II). *Журн. общ. химии*, 63(4), 848–851.
39. Reimann E. (1969). Large scale preparation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde using a variation of the Vilsmeierhaack reaction and isolated intermediates. *Chem. Ber.*, 102, 2881–2888.
40. Фиалков Ю.Я. (1990) Растворитель как средство управления реакций. Л.: Химия.
41. Беляев А.В. Федотов М.А., Корсунский В.И., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. (1984). О строении полиядерных хлоридов родия(III). *Коорд. химия*, 10(7), 911–918.
42. Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. (1983). О природе хлоридов родия. *Коорд. химия*, 9(1), 120–129.
43. Коновалов Л.В. (1984). Спектрально-структурное исследование валентных колебаний металл-хлор в комплексных соединениях платиновых металлов (Os, Ir, Ru, Rh). *Коорд. химия*, 10(10), 1401–1406.
44. Есина, Н.Я., Курасова М.Н., Малага У.М., Молодкин А.К., Тачаев М. В. (2011). Комплексообразование родия(III) с гипоксантином и аденином. *Научно-технический вестник Поволжья*, (6), 71–75.
45. Коновалов Л.В. (2000). О зависимости межатомных расстояний и прочности связей металл-лиганд от состояния окисления металла. *Коорд. химия*, 26(2), 83–85.
46. Глинская Л.А., Юрченко Э.Н., Солодовников С.Ф., Грачева Л.С., Клевцова Р. Ф. (1982). Кристаллическая структура и ИК спектры ди-μ-хлоро-бис(диизопропилфосфит)(диизопропилфосфито)(карбонил)хлорородия(III) ([RhCl<sub>2</sub>(CO){P(OCH<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>). *Журнал структурной химии*, 23(3), 79–85.
47. Preti C., & Tosi G. (1977). New Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II) and Platinum(II) Complexes containing benzoxazolin-2-thione as ligand. *J. Coord. Chem.*, 7, 35–41.
48. Clark, R. J. H. (1990) Synthesis, structure, and spectroscopy of metal–metal dimers, linear chains, and dimer chains. *Chem. Soc. Rev.*, 19, 107–131.  
<https://doi.org/10.1039/CS9901900107>.
49. Clark R. J. H., & Hempleman A. J. (1988). Infrared, Raman, resonance Raman, and excitation profile studies of Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and its O<sup>18</sup> and CD<sub>3</sub> isotopomers. *Inorg. Chem.*, 27(13), 2225–2229. <https://doi.org/10.1021/ic00286a005>
50. Мазо Г.Я. Барановский И.Б., Щелоков Р.Н. (1979). Исследование ИК спектров поглощения карбоксилатных комплексов родия(II) с различными аксиальными лигандами. *Журн. неорг. химии*, 24(12), 3330–3336.
51. Харитонов Ю.Я., Мазо Г.Я., Князева Н.А. *Исследование ИК спектров поглощения формиатного и ацетатного комплексов родия*. В кн. *Колебательные спектры в неорганической химии*. Москва: Наука. С. 314–341.
52. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Коновалов А.И. (2007). Внешнесферная ассоциация каликсаренов и других макроциклических лигандов с комплексами металлов как основа конструирования молекулярных устройств. *Успехи химии*, 76(10), 979–993.  
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n10ABEH003727>.
53. Pregosin, P.S., & Kunz, R.W. (1979). <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes. In: *NMR Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte*. Berlin–Heidelberg: Springer, 16, 155 p.
54. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Сахно Т. В. (2014). Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 1, 2. *Вестник Казан. технол. ун-та*. 17(20), 7–9, 14–17
55. Lavnikova, I.V., Zheltobryukhov, V.F., Rakhimov, A.I., & Storozhakova N.A. (2002). Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-ε-aminocaproic acid acetylamide. *Rus. J. Applied Chem.*, 75(2), 302–304
56. Korbar, A., Malavasic, T. (1995). Influence of different initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
57. Xia, J., Paik, H.J., & Matyjaszewski K. (1999). Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes. *Macromolecules*, 32(25), 8310–8314. <https://doi.org/10.1021/ma991075u>.

58. Гусева Е.В., Фесик Е.В. Структурные особенности супрамолекулярного дифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh(III), как определяющий фактор каталитической активности. *Химическая безопасность*, 8(2), 111–127. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27007>.

References:

1. Al-Nayili, A., Majdi, H. Sh., Albayati, T.M., & Cata Saady, N.M. (2022). Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*, 12, 324–340. <https://doi.org/10.3390/catal12030324>.
2. Hai-Long, Jiang, Sanjay Kumar Singh, Jun-Min, Yan, Xin-Bo, Zhang, & Qiang, Xu (2010). Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions. *Chem.Sus.Chem.*, 3(5), 541–549. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000023>.
3. Fukuzumi, S., Kobayashi, T., & Suenobu, T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H<sub>2</sub> and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *Chem. Sus. Chem.*, 1(10), 827–834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
4. French, S. (2020). The Role of Zero and Low Carbon Hydrogen in Enabling the Energy Transition and the Path to Net Zero Greenhouse Gas Emissions. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 64(3), 357–370. <https://doi.org/10.1595/205651320X15910225395383>.
5. Salavatov T.Sh., Bayramova A.S., & Vorob'ev K.A. (2021). Using carbon dioxide as a chemical raw material. *The Eurasian Scientific Journal*, 13(2). <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>.
6. Braunecker, W.A., Brown, W.C., Morelli, B.C., Tang, W., Poli, R., & Matyjaszewski, K. (2007). Origin of Activity in Cu-, Ru- and Os-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, 40(24), 8576–8585. <https://doi.org/10.1021/ma702008v>.
7. Moineau, G., Granel, C., Dubois, Ph., Jerome, R., & Teyssie, Ph. (1998). Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst. *Macromolecules*, 31(2), 542–544. <https://doi.org/10.1021/ma971123f>.
8. Farrell, N.P. (2015). Multi-Platinum Anticancer Agents. Substitution-Inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8773–8785. <https://doi.org/10.1039/c5cs00201j> <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
9. Aguirre, J.D., Angeles-Boza, A.M, Chouai, A., Turro, Cl., Pellois, J.-Ph., Dunbar, K.R. (2009). Anticancer activity of heteroleptic diimine complexes of dirhodium: A study of intercalating properties, hydrophobicity and *in cellulose* activity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 48, 10806–10812. <https://doi.org/10.1039/B915357H>.
10. Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Shatalova, N.I., Burilov, A.R., Pudovik M. A., Krasil'nikova E.A., & Konovalov, A. I. (2008). The New Type of Calix[4]Resorcines Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, 183(2), 561–565.
11. Jain, V.K., & Kanaiy, P.H. (2011). Chemistry of calyx[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Rev.*, 80(1), 77–106 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
12. Hudson, R.F. (1965). *Structure and mechanism in organo-phosphorus chemistry*. London–New York: Academic Press.
13. Tolman, C. A. (1977). Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 77(3), 313–346 <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>.
14. Fesik, E.V., & Guseva, E.V. (2023). Comparative assessment of the composition of the products of the interaction of [Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] with P(III)-derivative of calyx[4]resorciniin organic environments (ethanol, acetone) and the study of bactericidal properties in oil biodegradation processes. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 37 (17), 115–120 (in Russ.).
15. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., & Polovnyak, V.K. (2015). Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 60(7), 823–831. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615070062>.

16. Potapova, A.V. (2013). Synthesis and properties of Rh (II, III) complexes with phosphorus-containing calix[4]resorcins. (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan National Research Technological University (in Russ.).
17. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Karimova, D.T., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A, Polovnyak, V.K., & Krasil'nikova, E.A. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with P-Functionalized Calix[4]resorcinols in Various Media. *Rus. J. Gen. Chem.*, 80(1), 47–59. <https://doi.org/10.1134/S1070363210010081>.
18. Guseva, E. V., Gavrilova, E. L., Naumova, A. A, Morozov, V. I., Shatalova, N. I., Karimova, D. T., & Polovnyak, V. K. (2008). Complexes of Dirhodium(II) Carboxylates with Calix[4]resorcinarenes Functionalized at the Upper and Lower Rim of the Molecule with P,N-containing Fragments. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78 (12), 2308–2316. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120049>.
19. Naumova, A.A., (2008). *Synthesis of calix[4]resorcins phosphorylated along the upper and lower layers of the molecule and obtaining their complexing ability in reactions with compounds Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III)* (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan State Technological University (in Russ.).
20. Guseva, E.V., Fesik, E.V., & Potapova, A.V. (2022). Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh<sup>III</sup> Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid. *Macrocyclics*, 15 (3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
21. Guseva, E.V., Sakhno, T.V., Kutlakhmetova, A.R., & Fesik E. V. (2022). Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them. *Chemical Safety Science*, 6(1), 106–131 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
22. Guseva, E.V., & Fesik, E.V. (2022). Catalytic activity of rhodium(III) and dirhodium(II) complexes with calix[4]phosphine by the example of the homogeneous dehydrogenation reaction of formic acid. *Proceedings of the XXIII International Chernyaev Conference on Chemistry, Analytics and Technology of Platinum Metals*. Novosibirsk: A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. P. 138 (in Russ.).
23. Guseva, E.V., Polovnyak, V.K., & Potapova, A.V. (2011). The effect of the supramolecular rhodium(III) complex with P-functionalized calix[4]resorcinol on the kinetic features of the complex radical polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate. *Scientific and technical Bulletin of the Volga region*, 6, 60–67 (in Russ.).
24. Guseva, E.V., & Fesik, E.V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules. *Chemical Safety Science*, 8(1), 53–90 (in Russ.).
25. Chernyaev, I.I. (1964). Synthesis of complex compounds of platinum group metals: guide. M.: Science (in Russ.).
26. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
27. Lever, A. B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
28. Brown, D., Floyd, A., Sainsbury, M. (1992). *Organic Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd.
29. Buslaeva, T.M., & Simanova, S.A. (2003). *The state of platinum metals in solutions*. In: *Analytical chemistry of platinum group metals*. M.: Unified URSS (in Russ.).
30. Cotton, F.A., Murillo, C.A., Wolton, R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
31. Sizova, O.V., & Ivanova, N.V. (2006). Electronic structure and spectra of rhodium(II) tetracarboxylate complexes. *Rus. J. Coord. Chem.*, 32(6), 444–450. <https://doi.org/10.1134/S107032840606008X>.

32. Bradley, M.P., Bursten, E.B., & Turro, C. (2001). Excited-State Properties of  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{THF}, \text{PPh}_3, \text{Py}$ ). *Inorg. Chem.*, 40(6), 1376–1379. <https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
33. Nifantiev, E.V., & Vasyanina, L.K. (1987). *<sup>31</sup>P NMR spectroscopy*. Moscow: Printing house Mosk. State Ped. Institute named after IN AND. Lenin (in Russ.).
34. Kukushkin, Yu.N. (1987). Reactivity of coordination compounds. L.: Chemistry (in Russ.).
35. Shagidullin, R.R., Mukhametov, F.S., & Nigmatullina, R.B. (1977). *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. M.: Science (in Russ.).
36. Kondyurin, A., Rautenberg, C., Steiner, G., Habicher, W.D., & Salzer, R. (2001). *Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers*. *J. Mol. Struct.*, (563–564), 503–511. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00455-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00455-0).
37. Karataeva, F.H., & Klochkov, V.V. (2012). *NMR spectroscopy in organic chemistry: in 2 parts. Part I. The general theory of NMR. Chemical shifts of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C*. Kazan: Kazan Federal University (in Russ.).
38. Krasilnikova, E.A. Sentemov, V.V., & Gavrilova, E.L. (1993). Synthesis of amidophosphonium salts by reaction of aryl halides with acid amides P(III) in the presence of Ni(II) salts. *Journal of General Chemistry*, 63(4), 848–851 (in Russ.).
39. Reimann, E. (1969). Large scale preparation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde using a variation of the Vilsmeierhaack reaction and isolated intermediates. *Chem. Ber.*, 102, 2881–2888.
40. Fialkov, Yu.Ya. (1990) Solvent as a means of controlling reactions. L.: Chemistry (in Russ.).
41. Belyaev, A.V. Fedotov, M.A., Korsunsky, V.I., Venediktov, A.B. , & Khramenko, S.P. (1984). On the structure of polynuclear rhodium(III) chlorides. *Coordination Chemistry*, 10(7), 911–918. (in Russ.).
42. Belyaev, A.B., Venediktov, A.B., & Khramenko, S.P. (1983) On the nature of rhodium chlorides. *Coordination Chemistry*, 9(1), 120–129 (in Russ.).
43. Konovalov, L.V. (1984). Spectral and structural study of metal-chlorine stretching vibrations in complex compounds of platinum metals (Os, Ir, Ru, Rh). *Coordination chemistry*, 10(10), 1401–1406 (in Russ.).
44. Yesina, N.Ya., Kurasova, M.N., Malaga, U.M., Molodkin, A.K., & Tachaev, M.V. (2011). Complexation of rhodium(III) with hypoxanthine and adenine. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga region*, (6), 71–75 (in Russ.).
45. Konovalov, L.V. (2000). On the dependence of interatomic distances and the strength of metal-ligand bonds on the state of metal oxidation. *Coordination Chemistry*, 26 (2), 83–85 (in Russ.).
46. Glinskaya, L.A., Yurchenko, E.N., Solodovnikov, S.F., Gracheva, L.S., & Klevtsova, R.F. (1982). Crystal structure and IR spectra of di- $\mu$ -chloro-bis(diisopropylphosphite)(diisopropylphosphite)(carbonyl) chlororhodium(III) ( $[\text{RhCl}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}_2\text{H}]_2$ ). *Journal of Structural Chemistry*, 23(3), 79–85 (in Russ.).
47. Preti C., & Tosi G. (1977). New Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II) and Platinum(II) Complexes containing benzoxazolin-2-thione as ligand. *J. Coord. Chem.*, 7, 35–41.
48. Clark, R. J. H. (1990) Synthesis, structure, and spectroscopy of metal–metal dimers, linear chains, and dimer chains. *Chem. Soc. Rev.*, 19, 107–131. <https://doi.org/10.1039/CS9901900107>
49. Clark, R. J. H., & Hempleman, A. J. (1988). Infrared, Raman, resonance Raman, and excitation profile studies of  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PPh}_3)_2$  and its  $\text{O}^{18}$  and  $\text{CD}_3$  isotopomers. *Inorg. Chem.*, 27(13), 2225–2229. <https://doi.org/10.1021/ic00286a005>.
50. Mazo, G.Ya. Baranovsky, I.B., & Shchelokov, R.N. (1979). Investigation of IR absorption spectra of rhodium(II) carboxylate complexes with various axial ligands. *Journal of Inorganic Chemistry*, 24(12), 3330–3336 (in Russ.).
51. Kharitonov, Yu.Ya., Mazo, G.Ya., & Knyazeva, N.A. *Investigation of IR absorption spectra of rhodium formate and acetate complexes*. In: *Vibrational spectra in inorganic chemistry*. Moscow: Nauka (pp. 314–341) (in Russ.). (pp. 186–194) (in Russ.).
52. Mustafina, A.R., Skripacheva, V.V., & Konovalov, A.I. (2007). The external Outer-sphere association of calixarenes and other macrocyclic ligands with metal complexes as the basis for

- the design of molecular devices. *Russ. Chem. Rev.*, 76(10), 979–993.  
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n10ABEH003727>
53. Pregosin, P.S., & R.W. Kunz (1979). *NMR Basic Principles and Progress*. Berlin: Springer-Verlag. 16, 155. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270130617>.
54. Guseva, E. V., Kutlakhmetova, A. R., & Sakhno, T. V. (2014). Properties of P-functionalized calix[4]resorcins. Part 1, 2. *Bull. Kazan Technological University*, 17 (20), 7–9, 14–17 (in Russ.).
55. Lavnikova, I.V., Zheltobryukhov, V.F., Rakhimov, A.I., & Storozhakova N.A. (2002). Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-e-aminocaproic acid acetylamide. *Rus. J. Applied Chem.*, 75(2), 302–304.
56. Korbar, A., & Malavasic, T. (1995). Influence of different initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
57. Xia, J., Paik, H.J., & Matyjaszewski K. (1999). Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes. *Macromolecules*, 32(25), 8310–8314. <https://doi.org/10.1021/ma991075u>
58. Guseva E.V., & Fesik E.V. (2024). Structural features of supramolecular diphenylphosphine-containing peroxodichloro complex Rh(III) as a determining factor of catalytic activity. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(2), 111–127  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27007>.



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 546.97+547.565+543.632.585+544.777+533.72+544.42: 544.43:544.47

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27007

**Структурные особенности супрамолекулярного  
дифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh(III),  
как определяющий фактор каталитической активности**

*Е. В. Гусева<sup>1</sup>✉, Е. В. Фесик<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 09.09.2024 г.; после доработки: 05.12.2024 г.; принята в печать: 06.12.2024 г.

**Аннотация** – Показана взаимосвязь между функциональными свойствами комплекса  $\{KPt \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  и его составом на примере реакций комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров (метилметакрилат, винилацетат) и гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Выявленные закономерности протекания реакций в присутствии комплекса показали значительную роль пероксид-радикалов. Немаловажную роль выполняют объемные дифенилфосфиновые фрагменты и каликсрезорциновая матрица, способные выступать как регуляторы перераспределения электронной плотности совместно с ионами родия.

**Ключевые слова:** функциональные свойства, тетрадифенилфосфинсодержащий каликс[4]резорцин, супрамолекулярный тетрадифенилфосфинсодержащий пероксодихлорокомплекс Rh(III), комплексно-радикальная полимеризация виниловых мономеров, гомогенное разложение муравьиной кислоты, состав, строение, взаимосвязь.

Materials with new functional properties

UDC 546.97+547.565+543.632.585+544.777+533.72+544.42: 544.43:544.47

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27007

**Structural features of supramolecular diphenylphosphine-containing  
peroxodichloro complex Rh(III) as a determining factor of catalytic activity**

*Elena V. Guseva<sup>1</sup>✉, and Elena V. Fesik<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

<sup>2</sup>«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: September 9, 2024; Revised: December 5, 2024; Accepted: December 6, 2024

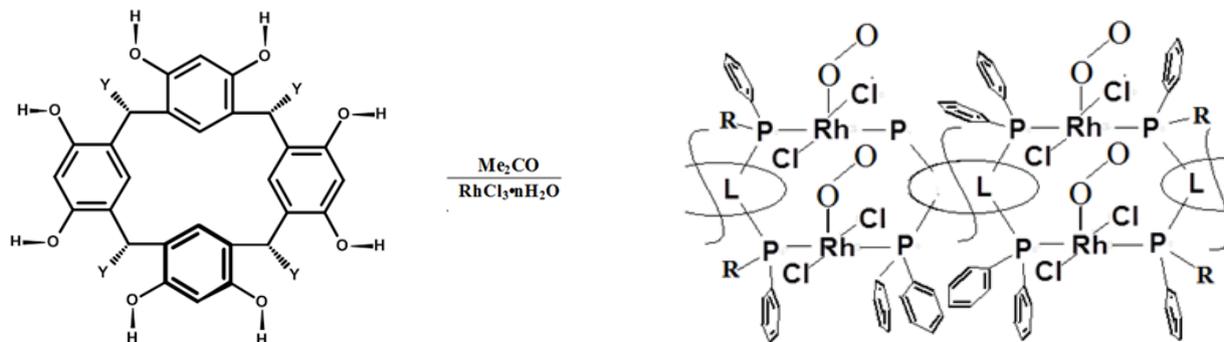
**Abstract** – The relationship between the functional properties of the complex  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  and its composition is shown by the example of reactions of complex radical polymerization of vinyl monomers (methyl methacrylate, vinyl acetate) and homogeneous dehydrogenation of formic acid. The revealed patterns of reactions in the presence of the complex have shown a significant role of peroxide radicals. An important role is played by volumetric diphenylphosphine fragments and a calixresorcin matrix, which can act as regulators of electron density redistribution together with rhodium ions.

**Keywords:** functional properties, tetradiphenylphosphine containing calix[4]resorcinol, supramolecular tetradiphenylphosphine-containing peroxodichloro complex Rh(III), complex radical polymerization of vinyl monomers, homogeneous decomposition of formic acid, composition, structure, relationship.

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения родия отличает каталитическая активность к широкому кругу химических процессов [2–5]. В последние два десятилетия большое значение в каталитических процессах приобретают супрамолекулярные соединения родия [6]. В качестве супрамолекул-лигандов в комплексах используются разные макроциклы, среди которых значительный интерес представляют каликс[4]резорцины, функционализованные Р(III)-содержащими фрагментами. Примером могут являться, в частности, каликс[4]резорцины (КР), представленные в работах [7, 8]. На основе некоторых из описанных в [7, 8] Р(III)-содержащих КР синтезированы супрамолекулярные комплексы родия [9–11], состав, строение, свойства и характеристики которых подробно изложены в нашей работе [1].

Синтезированные супрамолекулярные комплексы родия исследованы на предмет каталитической активности в ряде процессов [12–19]. Среди этих соединений выделяется комплекс **1** состава  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$ . Фрагменты  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III} (O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  образуют разветвленную структуру с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей Rh–P и групп дихлоропероксородия(III) вне полостей супрамолекулы. Соединение **1** является симметричным парамагнитным тетрадерным комплексом.



**Рис. 1.** Структурные формулы **KR1** ( $Y = Ar-PPh_2$ , конформация «кресло», *rctt*-изомер) и соединения **1** ( $L$  – каликсрезорциновая матрица,  $R = PPh_2$ , конформация «кресло», *rctt*-изомер).

**Fig. 1.** Structural formulas of **KR1** ( $Y = Ar-PPh_2$ , "armchair" conformation, *rctt* isomer) and compounds **1** ( $L$  – calixresorcin matrix,  $R = PPh_2$ , conformation "armchair", *rctt* isomer).

Состав и характеристики соединения **1** подробно изложены в нашей работе [1].

Использование соединения **1** в качестве катализатора в реакциях комплексно-радикальной полимеризации (КРП) виниловых мономеров – метилметакрилата (ММА), винилацетата (ВА) [13, 18–19] и в реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (ГДМК) [12, 14–17] показало значительное увеличение эффективности этих процессов. Высокую каталитическую активность соединения **1** мы связываем с включением частицы  $[O_2^-]$  в состав комплекса и присутствием дифенилфосфиносодержащих групп.

*Цель настоящей работы* – исследование взаимосвязи между функциональными свойствами соединения **1** и его строением и составом на примере реакций КРП виниловых мономеров и ГДМК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** получено согласно ранее опубликованным методикам [9–11]. Исходный лиганд тетрадифенилфосфинфункционализированный каликс[4]резорцин **КР1** синтезирован авторами [7–8]. Растворители, мономеры (ММА, винилацетат), муравьиную кислоту, используемые для исследований, очищали и/или обезвоживали по стандартным методикам непосредственно перед использованием.

Для исследования процесса агрегирования **КР1** и **1** в смесях формамид–диоксан или формамид–диоксан–НСООН определяли поверхностное натяжение по методу отрыва кольца (торсионные весы типа ВТ) и электропроводность растворов (кондуктометр LM–301, стандартная ячейка LM–3000) для построения зависимостей «состав–свойство». Температура поддерживалась с помощью термостата с точностью  $\pm 0,1^\circ C$ . Подробная методика, приборы и графики концентрационных кривых изложены в работах [15, 16].

Методы исследования реакции ГДМК в присутствии соединения **1** проводили согласно ранее опубликованным методикам, которые подробно изложены в [12, 15–16]. Физико-химические характеристики соединения **1a**, выделенного после реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты близки или аналогичны характеристикам соединения  $\{KRP1 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-)2(Cl)]\}$  (**1**) [9–11], которое использовалось в качестве катализатора процесса.

Состав, %:  $C_{100}H_{76}Cl_8O_{16}P_4Rh_4$ . Найдено, %: C 51,03, H 3,28, Cl 12,10, P 5,22, Rh 17,92. Вычислено, %: C 51,02, H 3,23, Cl 12,07, P 5,27, Rh 17,52.

– ИКС,  $\nu/cm^{-1}$ : 3180  $\nu(O-H)_{rez}$ ; 3061  $\nu(CH)_{Ar}$ ; 2854  $\nu(CH)_{CH}$ ; 1599  $\nu(CC)_{Ar}$ ; 1403, 1305  $\nu(P-Ar)+\delta(CH)_{CH}$ ; 1160 1157, 1118,  $\{\nu(Ar), \nu(CH)_{CH}, \nu(CC), \nu(C_{Ar}O), \nu(CH)_{Ar}\}+\nu(CCC)_{Ar}+\delta[P(Ar)]$ ; 1027  $\nu(OO)$ ; 1087, 1017, 997, 975  $\{\delta[P(Ar)]+\delta(Ar), \nu(CH)_{CH}, \nu(CC), \nu(CO_{Ar}), \nu(CCC)_{Ar}, \nu(CCO)_{Ar}\}$ ; 846, 837, 800, 790, 745, 695, 617  $\{\nu(Ar), \nu(COC)_{Ar}, \nu(CC)_{Ar}, \delta(CH)_{Ar}\} + \nu(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar})$ ; 538, 420, 399, 304, 266, 253  $\{\nu(P-C_{Ar}), \delta(PC_{Ar}) + \delta(CCC)_{Ar}, \delta(CCO)_{Ar} + (macrocyclic\ vibrations)\}$ ; 335  $\nu(Rh-Cl_{term})$ ; 225, 210  $\nu(Rh-P)$ .

- ЯМР<sup>1</sup>H (диметилсульфоксид DMSO-d<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>-d), δ/м.д.: 5,81 с (4H, CН); 5,77, 5,78 2с (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5,83, 5,92 2с (2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6,21–6,39 м (2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 7,38–7,69 м (56H<sub>(аром)</sub>); 8,95 уш. с (8H, ОН).
- ЯМР<sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> = 26,12 м.д., <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 208 Гц. Масс-спектр: m/z 2352 [MM]<sup>0</sup>.
- ЭПР: для [Rh<sup>III</sup>(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)] – g<sub>1</sub> = 2,103, g<sub>2</sub> = 2,028, g<sub>3</sub> = 1,974, <g> = 2,035; для резорцид-радикала g = 2,0038.

Подробно характеристики приборов, на которых проводился спектральный и физико-химический анализ соединения **1a**, а также условия съемки и проведения исследований, приведены в работе [1].

Реакцию радикальной полимеризации ММА и ВА в присутствии соединения **1** проводили с использованием дилатометра [20], термостатируемого при 60,0°C ± 0,1°C. Количество используемого мономера в каждом эксперименте (2 мл) и концентрация перекиси бензоила **ПБ** (0,025 г/мл или 0,1106 М) оставались постоянными во всех опытах. C<sub>1</sub> варьировали в интервале 0,5·10<sup>-4</sup>–2,0·10<sup>-4</sup> М. Молекулярно-массовое распределение определяли методом дробного осаждения [21] (для выбранных мономеров растворитель – ацетон, осадитель – дистиллированная вода). Подробная методика исследований и расчетов, физико-химические исследования образцов полимеров изложена в [13, 18–19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

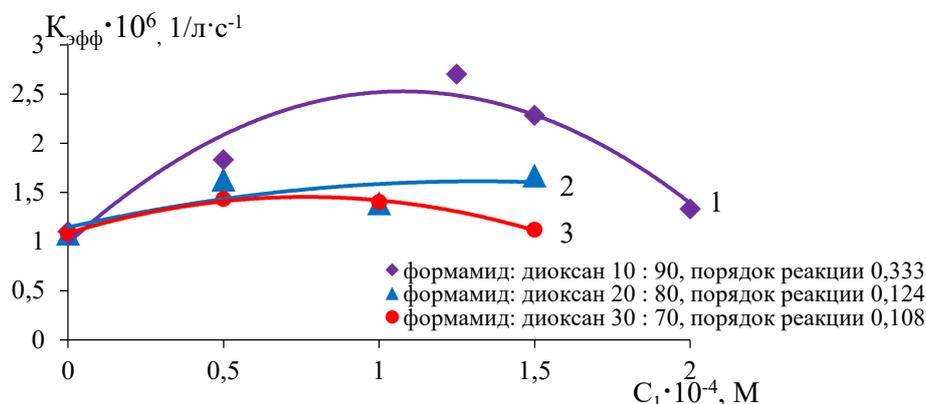
### *КРП ММА и ВА в присутствии соединения 1*

Каталитические свойства соединения **1** исследованы в реакции КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) [13, 18–19]. Полимеры винилового ряда являются основой различных композиционных и лакокрасочных материалов, поэтому важны для разных отраслей промышленности. В настоящее время приоритетом является контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Реакцию полимеризации проводили в смеси формамида и диоксана при различных объемных соотношениях растворителей. В качестве иницирующей системы использовалась смесь перекиси бензоила (**ПБ**) и соединение **1**. Подробности методологии исследований и экспериментальные результаты приведены в [13, 18–19].

Для тестирования каталитической активности соединения **1** в модельных реакциях КРП ММА и ВА были получены зависимости константы скорости реакции (K<sub>эфф</sub>·10<sup>6</sup>, л·с<sup>-1</sup>) от концентрации соединения **1** (C<sub>1</sub>) в составе иницирующей смеси (**ПБ**+соединение **1**) при различных соотношениях растворителей формамид : диоксан (об. %) = 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 (рис. 2.).

На рисунке 2 приведена зависимость константы скорости реакции КРП ММА от концентрации соединения **1** в иницирующей смеси. Из рисунка 2 видно, что наибольшая активность достигается при C<sub>1</sub> = 1,25·10<sup>-4</sup> М, превышая значение для чистого **ПБ** в 2,5 раза для соотношения растворителей формамид : диоксан (об. %) = 10: 90 (кривая 1, рис.2). С ростом концентрации соединения **1**

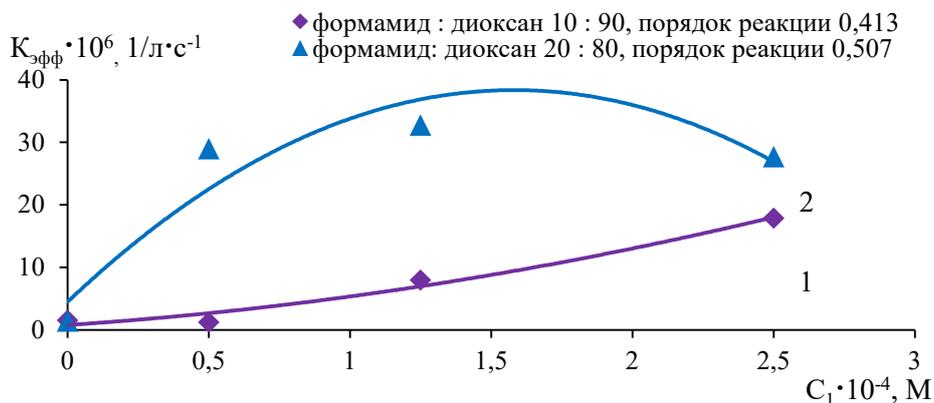
$K_{эфф}$  существенно снижается. С увеличением содержания формамида до 30 об.% в смеси растворителей  $K_{эфф}$  так же снижается, приближаясь к своему значению для  $C_1=0$  (кривая 3, рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость константы скорости реакции КРП MMA от концентрации соединения 1 в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

**Fig. 2.** The dependence of the reaction rate constant CRP MMA on the concentration of compound 1 in the initiating mixture at different volume ratios of formamide and dioxane

Для ВА наблюдается расслоение реакционной среды при увеличении в смеси растворителей содержания формамида, поэтому данные приведены только для соотношения формамид: диоксан (об. %) = 10: 90, 20: 80 (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость константы скорости реакции КРП ВА от концентрации соединения 1 в иницирующей смеси при разных объемных соотношениях формамида и диоксана

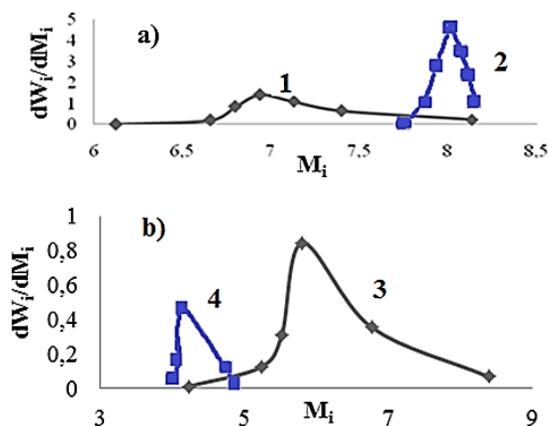
**Fig. 3.** Dependence of the reaction rate constant CRP VA on the concentration of compound 1 in the initiating mixture at different volume ratios of formamide and dioxane

На рисунке 3 представлена зависимость  $K_{эфф}$  от  $C_1$  при разных объемных соотношениях формамида и диоксана для КРП ВА. Из рисунка 3 видно, что в начальном периоде с добавлением в иницирующую смесь соединения 1 для соотношения формамида и диоксана 10:90 (об.%) происходит плавное увеличение  $K_{эфф}$  с максимальным значением  $K_{эфф} = 17,86$ , т.е. почти в 20 раз выше, чем только с ПБ. В то же время для этого же периода при соотношении формамида и диоксана 20:80 (об.%)  $K_{эфф}$  сначала довольно резко увеличивается, а затем снижается с увеличением концентрации соединения 1, причем максимальное значение  $K_{эфф}$  достигает 32,75, т.е. более чем в 30 раз выше, чем при  $C_1 = 0$ .

Снижение  $K_{эфф}$  с увеличением концентрации инициатора вполне объяснимо рекомбинацией образующихся радикалов. Для КРП ММА (рис. 3, кривая 2) и КРП винилацетата (рис. 3, кривая 1), когда не наблюдается заметного снижения  $K_{эфф}$  с увеличением  $C_1$ , вероятно связано с разной стерической доступностью активных центров соединения **1** в зависимости от состава растворителя и зависит от растворимости мономеров в используемых растворителях. Данный вывод подтверждается и результатами расчета порядка реакции по иницирующей смеси (рис. 2–3).

Из анализа данных по порядку реакции (рис. 2) при разных соотношениях формамид: диоксан (об.%) следует, что КРП ММА зависит от содержания формамида в смеси растворителей. Данный факт можно объяснить специфической сольватацией соединения **1** в формамиде, что отмечено, например, в работе [12, 15]. Кроме того при более значительном содержании формамида (более 10 об.%) растворимость ММА в формамиде возрастает, что снижает стерическую доступность активных радикальных центров полимеризации. При этом для КРП ВА наблюдается обратная зависимость, и порядок реакции увеличивается с увеличением содержания формамида в смеси растворителей (рис. 3), что можно объяснить специфической растворимостью самого мономера ВА в бинарной смеси растворителей (формамид-диоксан) различного объемного состава. Однако данных по КРП ВА для 30% объемного содержания формамида в смеси растворителей не получено, и поэтому однозначный вывод по закономерности сделать сложно.

Исследование кинетики КРП позволяет ответить на вопросы, которые касаются молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров полиметилметакрилата и поливинилацетата (рис. 4).



**Рис. 4.** Усредненные дифференциальные (а, б,) кривые ММР при разных  $C_1$  в составе (ПБ + соединение **1**) и при разных соотношениях растворителей в составе смеси растворителей (формамид: диоксан, об. %) для образцов: полиметилметакрилата (а) – в присутствии только ПБ (1) и в присутствии ПБ+соединение **1** (2); поливинилацетата (б) – в присутствии ПБ (3) и в присутствии ПБ+соединение **1** (4).

**Fig. 4.** Differential (a, b,) curves of molecular weight distribution at different  $C_1$  in the composition (PB + compound **1**) and at different solvent ratios in the composition of the solvent mixture (formamide: dioxane, vol. %) for samples: polymethylmethacrylate (a) - in the presence of PB (1) and in the presence of PB+ compound **1** (2); polyvinyl acetate (b) – in the presence of PB (3) and in the presence of PB+ compound **1** (4).

Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР) (рис. 4а, кривые 1, 2) для образцов полиметилметакрилата демонстрируют более узкое ММР при использовании любых количеств соединения **1** в составе иницирующей смеси (ПБ + соединение **1**) и для любых соотношений растворителей в составе смеси формамид: диоксан (об.%). Для образцов поливинилацетата наблюдаются аналогичные результаты (рис. 4 б, кривые 3, 4). Следует выделить одно из преимуществ соединения **1** перед отмеченными ранее в [1] различными иницирующими системами. Каталитическая активность соединения **1** при КРП ММА и ВА проявляется при концентрации примерно в 10 раз меньшей по сравнению с концентрациями комплексов в работах [22–24].

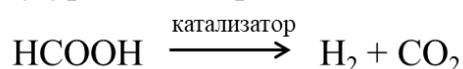
### *Реакция ГДМК в присутствии соединения 1*

Значительный интерес в прикладном и теоретическом аспектах представляет реакция ГДМК. Данный процесс может использоваться для выведения избытков НСООН, если она образуется как побочный продукт, либо в процессах гидрирования различных молекул, что принципиально важно при создании производства с минимальным воздействием на окружающую среду. Получаемый в результате реакции молекулярный водород признан наиболее перспективным альтернативным источником энергии, безвредным для окружающей среды. При этом муравьиная кислота считается одним из наилучших и безопасных источников водорода [25–28]. Отметим, что использование НСООН не требует создания специальных условий, которые необходимы при работе со сжиженным водородом. Образующийся углекислый газ может также использоваться в качестве исходного соединения в производстве поликарбонатов [29].

С теоретической точки зрения гомогенное разложение НСООН информативно для изучения способности центрального атома переходного металла к катализу путем переноса электронной плотности и активации С–Н связи  $\alpha$ -углеродных атомов, что важно для понимания механизмов каталитических процессов выделения водорода.

Ранее было показано, что каликс[4]резорцины и соединения на их основе могут агрегироваться и/или ассоциироваться в зависимости от условий реакции. Проведенные исследования растворов показали, что соединение **1** в исследуемых условиях каталитической реакции не агрегируется и находится практически в недиссоциированном состоянии [12, 14–17]. В рамках настоящей статьи отметим ряд особенностей, которые проявляются при использовании соединения **1**.

Каталитическое разложение НСООН в присутствии соединения **1** происходит по следующему уравнению реакции:



Реакция ГДМК исследована в однородных (диоксан, тетрагидрофуран, диметилформамид) и смешанных (формамид: диоксан = 10: 90, 20: 80, 30: 70 об.%) средах в широком интервале температур (40–90°C). Изучение

волюмометрически и хроматографически в серии кинетических экспериментов каталитической активности соединения **1** при  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М и при формамид : диоксан (об. %) = 10 : 90; 20 : 80; 30 : 70 показало, что зависимость объема выделяющихся газов от времени имеет вид, типичный для каталитических реакций, протекающих по уравнению псевдопервого порядка [30].

Каталитическая активность соединения **1** на порядок выше по сравнению с изученными ранее соединениями родия [25–28].

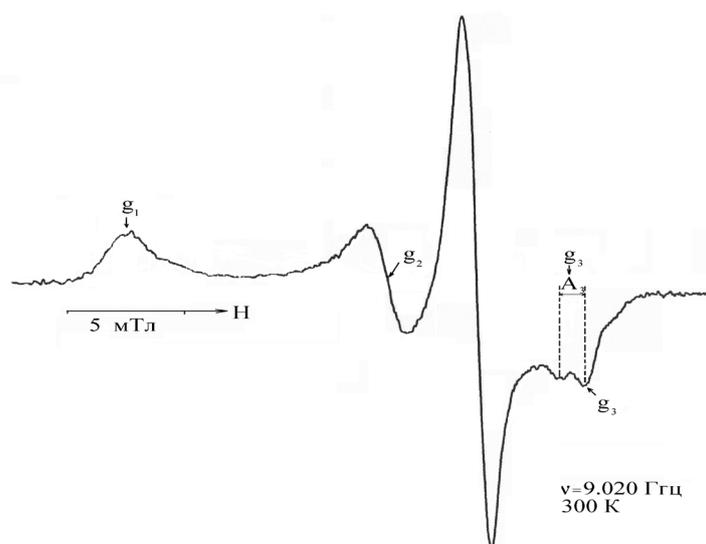
Установлено, что соединение **1** является высокоэффективным катализатором дегидрирования. Найдены оптимальные условия его применения:

- температура  $60^\circ\text{C}$ ,
- концентрация  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М,
- состав среды – формамид: диоксан = 20: 80 об. %. [12, 15–16].

Доказана стабильность комплекса во время каталитического процесса. Получена зависимость выбранного показателя каталитической активности соединения **1**  $\text{TOF}^1$  от концентрации соединения **1**, состава среды и температуры. Реакция протекает по уравнению псевдопервого порядка и имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора. Высокая каталитическая активность обусловлена в первую очередь наличием пероксид-ионов и возможностью перераспределения электронной плотности между координационным центром и каликсрезорциновой матрицей [12, 14, 17].

### *Структурно-химический аспект образования соединения 1.*

В спектре ЭПР (рис. 5) продукта **1**, подробно описанном в [9, 11], обнаружен сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный согласно ряду источников [31–37] по виду и значениям  $g$ -факторов ( $g_1 = 2,103$ ,  $g_2 = 2,028$ ,  $g_3 = 1,974$ ,  $\langle g \rangle = 2,035$ ) к системе  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ .



**Рис. 5.** Спектр ЭПР соединения **1** (кристаллический образец) [9, 11]

**Fig. 5.** EPR spectrum of compound **1** (crystal sample) [9, 11]

<sup>1</sup>. TOF = Turn Over Frequency или частота оборота каталитического центра

Результаты по  $g$ -факторам: свободного резорцид-радикала  $\langle g \rangle = 2,0038$  [38], моноядерных комплексов Rh(II) ( $\langle g \rangle$  2,2 и выше) [39–40] и катион-радикалов вида  $(Rh_2)^V$  и  $(Rh_2)^I$  [41–44] подтверждают вышеприведенный вывод.

Образование связей Rh–O–O подтверждено данными ИКС, поскольку  $\nu(O-O)$  находится  $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$  и характерна для пероксид-иона [45]. Для аддукта молекулярного кислорода  $\nu(O-O)$  наблюдается в области  $1555\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ . Понижение порядка связи при превращениях дикислорода в пероксид-ион значение частоты  $\nu(O-O)$  понижается.

Проведенный сравнительный анализ растворов соединения **1** (растворители DMSO, DMSO/H<sub>2</sub>O и MeOH<sub>бездвод</sub>) и модельных систем  $M(O_2^-)$  в [32, 46–47] позволил выделить в ЭСП полосы поглощения внутрилигандных переходов ( $\lambda_{\text{max}} \sim 220\text{--}230, 245, 285 \text{ нм}$ ), высокоэнергетические полосы поглощения радикальной системы – 340, 530, 550 нм. Полосы поглощения (d–d) переходов малоинтенсивные и закрыты полосами поглощения ПЗ ( $\lambda_{\text{max}} \sim 380, 410, 440 \text{ нм}$ ) [1]. Невысокие значения  $\langle g \rangle$  в комплексе **1** указывают на существенный вклад орбиталей  $O_2^-$  в орбиталь неспаренного электрона [39].

Отметим, что для ряда пероксокомплексов Rh<sup>III</sup> с фосфинсодержащими макроциклами, насыщенными электронной плотностью [32–33], также наблюдаются спектры ЭПР с ромбичностью  $g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$ . По данным ЭПР можно заключить, что комплекс **1** имеет ромбическое искажение координационного полиэдра. Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях пероксид-иона электронная конфигурация Rh(III) стабилизируется.

В спектре ЯМР<sup>31</sup>P комплекса **1** [1] наблюдается один сигнал резонанса P<sup>31</sup> 26,12 м.д. [48], указывающий на эквивалентность всех четырех атомов фосфора макроцикла при участии их в комплексообразовании и характерный для координированного дифенилфосфина. Влияние на магнитное ядро изменений магнитного поля в присутствии неспаренного электрона приводит к некоторому увеличению КССВ ( $^1J_{\text{Rh-P}} = 208 \text{ Гц}$ ) для Rh(III) [1].

Следует отметить, что незначительная доля парамагнитных центров по отношению к общей молекулярной массе комплекса обуславливает наблюдаемое небольшое уширение спектра ЭПР и незначительное уширение резонансной линии ЯМР<sup>31</sup>P. Не исключено, что оно связано также с коротким временем релаксации электронного спина для комплексов Rh(III).

Наличие связей P→Rh подтверждается присутствием в ИКС частот  $\nu(\text{Rh-P}) \sim 225, 210 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6) [1]. Наличие одной полосы валентных колебаний связи Rh–Cl при  $335 \text{ см}^{-1}$  указывает на *транс*-расположение хлорид-ионов по отношению к атомам фосфора [45, 49–51]. Таким образом, родий(III)-содержащий координационный полиэдр имеет *транс*-строение и является мономером.

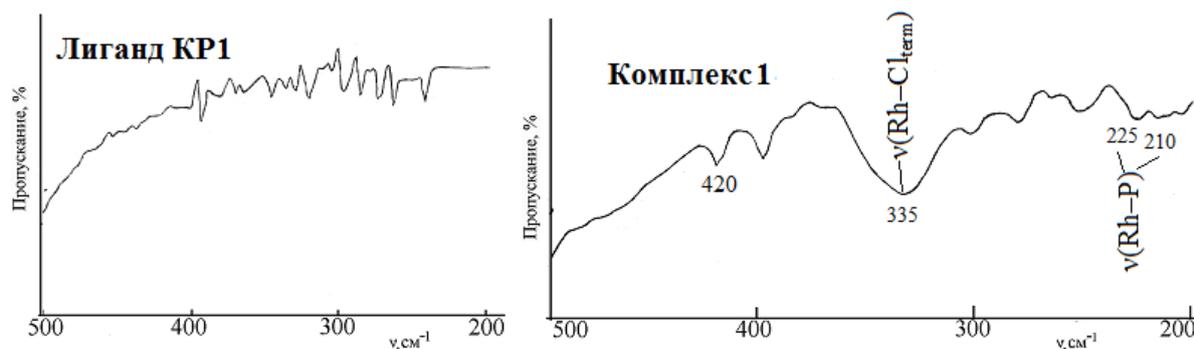


Рис. 6. ИК спектры соединений **KP1** и **1** (500–200 см<sup>-1</sup>)

Fig. 6. IR spectra of compounds **KR1** and **1** (500–200 cm<sup>-1</sup>)

Наличие фрагмента ( $O_2^-$ ) может в принципе вызвать окисление дифенилфосфиновых групп. Если таковое происходит, то в ИКС должна появиться полоса валентных колебаний фосфорильной группировки  $\nu(P=O)$  в области  $\sim 1195\text{ см}^{-1}$  [52–53]. Однако полоса с этой частотой в колебательном спектре отсутствует [1]. По-видимому, стабильность системы к окислению обусловлена стерическим фактором – наличием каликсрезорциновой матрицы и объемных заместителей в составе функциональных групп.

Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях ( $O_2^-$ )  $d^6$ -электронная конфигурация родия стабилизируется.

Структурной единицей в соединении **1** является симметричный парамагнитный тетраядерный комплекс [1]. В комплексе **1** фрагменты  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  образуют разветвленную структуру с помощью арилдифенилфосфиновых групп каликсрезорциновых матриц за счет связей Rh–P и групп дихлоропероксородия(III) вне полостей супрамолекулы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере двух разных каталитических реакций – КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) и ГДМК показана взаимосвязь между каталитическими свойствами  $\{KR1 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-) \cdot 2(Cl)]\}$  (соединение **1**), и его составом. Отмеченные особенности состава соединения **1** – наличие частицы  $O_2^-$ . Закономерности протекания реакций КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) и ГДМК в присутствии каталитических количеств соединения **1** демонстрируют, что его значительная каталитическая активность определяется в первую очередь наличием пероксид-радикалов.

Как выяснено ранее в наших работах [14, 17], первой стадией реакции ГДМК будет замещение пероксид-радикала на молекулу растворителя в отличие от соединений, не включающих частицы  $O_2^-$ . Немаловажную роль выполняют объемные дифенилфосфиновые фрагменты и каликсрезорциновая матрица, выступающие в качестве регуляторов перераспределения электронной плотности совместно с ионами родия.

В реакциях КРП виниловых мономеров (ММА, ВА) частицы  $O_2^-$  способствует образованию комплексного радикала, что приводит к увеличению числа центров роста макромолекул. На стадии роста цепи комплекс **1** снижает

активационный барьер для присоединения последующего мономерного звена. На стадии обрыва цепи присутствие комплекса **1** позволяет снизить активационный барьер рекомбинации макрорадикалов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

### Список литературы:

1. Гусева Е.В., Фесик Е.В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с Р(III)-производными каликс[4]резорцинов. *Химическая безопасность*, 8(2), стр. 78–110. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>.
2. Illés G., Németh C., Hidas K.I., Surányi J., Tóth A., Pajor F., & Póti P. (2022). Synthesis of New Type Polymers by Quasi-Living Atom Transfer Radical Polymerization. *Polymers (MDPI)*, 14(14), 2795–2819. <https://doi.org/10.3390/polym14142795>.
3. Takano Sh., Kochi T., & Kakiuchi F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35(24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
4. Rubio-Perez L., Azpiroz R., Di Giuseppe A., Polo V., Castarlenas R., Perez-Torrente J. J., & Oro L. A. (2013). Pyridine-Enhanced Head-to-Tail Dimerization of Terminal Alkynes by a Rhodium–N-Heterocyclic-Carbene Catalyst. *Chem. Eur. J.*, 19(45), 15304–15314. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302079>.
5. Evans P.A. (2005). *Modern Rhodium - Catalyzed Organic Reactions*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
6. Bauder C., & Sémeril D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019(47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>.
7. Gavrilova E.L., Naumova A.A., Shatalova N.I., Burirov A.R., Pudovik M.A., Krasil'nikova & E.A., Konovalov A.I. (2008). The New Type of Calix[4]Resorcinols Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, 183(2), 561–565.
8. Наумова А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008.
9. Гусева Е.В., Буслаева Т. М., Половняк В. К. (2015). Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами. *Журн. неорг. химии*, 60(7), 908–916.
10. Потапова А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013.
11. Гусева Е.В., Морозов В.И., Каримова Д.Т., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Половняк В.К., Красильникова Е. А. (2010). Взаимодействие трихлорида родия с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами в различных средах. *Журн. общ. химии*, 80(1), 51–63.
12. Гусева Е.В., Фесик Е.В., Потапова А.В. (2022). Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh<sup>III</sup> на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. *Макрогетероциклы*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.

13. Гусева Е.В., Потапова А.В. (2019). Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина. *Тенденции развития науки и образования*, 49, часть 12, 38–42. <http://dx.doi.org/10.18411/lj-04-2019-252>
14. Guseva, E.V., Potapova, A.V. (2019). Simulation of the mechanism of the reaction of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a complex compound Rh(III) with P-functionalized calix[4]resorcinol. *Polish J. Science*, 1 (14), 12–19.
15. Гусева Е. В., Потапова А. В., Сайфутдинов А. М., Наумова А. А., Половняк В. К. (2012). Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(5), 719–726.
16. Гусева Е. В., Потапова А. В., Сайфутдинов А. М., Гришин Е.И. (2011). Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Часть 1. Агрегационные и каталитические свойства. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14(6), 16–23.
17. Гусева Е.В., Потапова А.В., Сайфутдинов А.М., Гришин Е.И. (2011). Гомогенное дегидрирование муравьиной кислоты комплексным соединением родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином. Часть 2. Квантовохимическое моделирование механизма реакции. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14(6), 290–296.
18. Гусева Е.В., Половняк В.К., Потапова А.В. (2011). Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата. *Научно-технический вестник Поволжья*, 6, 60–67.
19. Потапова А.В., Гусева Е.В., Сайфутдинов А.М. (2011). Влияние супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином на кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 14(3), 51–57.
20. Шибаева В.П., Лачинов М.Б., Черникова Е.В. (2002). *Методические разработки к практическим работам по синтезу ВМС*: в 2 т., Т. 2. Москва: МГУ.
21. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. (1972). *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Л: Химия.
22. Lavnikova, I.V., Zheltobryukhov, V.F., Rakhimov, A.I., & Storozhakova N.A. (2002). Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-e-aminocaproic acid acetylamide. *Rus. J. Applied Chem.*, 75(2), 302–304.
23. Korbar, A., & Malavasic, T. (1995). Influence of different initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
24. Xia, J., Paik, H.J., & Matyjaszewski K. (1999). Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes. *Macromolecules*, 32(25), 8310–8314. <https://doi.org/10.1021/ma991075u>
25. Gan W., Dyson P.J., & Laurency G. (2009). Hydrogen Storage and Delivery: Immobilization of a Highly Active Homogeneous Catalyst for the Decomposition of Formic Acid to Hydrogen and Carbon Dioxide. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 98(2), 205–213. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-009-0096-z>
26. Boddien A., Loges B., Junge H., & Beller M. (2008). Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells. *Chem. Sus. Chem.*, 1(8–9), 751–758. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800093>.
27. Fukuzumi S., Kobayashi T., & Suenobu T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H<sub>2</sub> and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *Chem. Sus. Chem.*, 1(10), 827–834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
28. Al-Nayili A., Majdi H. Sh., Albayati T.M., & Cata Saady N.M. (2022). Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*, 12, 324–340. <https://doi.org/10.3390/catal12030324>.

29. Салаватов Т.Ш., Байрамова А.С., Воробьев К.А. (2021). Использование диоксида углерода в качестве химического сырья. *Вестник Евразийской науки*, 13 (2), <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>.
30. Денисов Е.Т. (1988) *Кинетика гомогенных химических реакций*. М: ВШ.
31. Hetterscheid D. G. H., & De Bruin B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
32. Moszner, M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>.
33. Anderson, J. E., Yao C. L., & Kadish K. M. (1986). Electroreduction of the Dioxygen Adduct of Rhodium Tetraphenylporphyrin: (TPP)Rh(O<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.*, 25(18), 3224–3228. <https://doi.org/10.1021/ic00238a027>.
34. Wayland, B.B., & Newman, A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphirins. *Inorg. Chem.*, 20(9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
35. Raynor, J.B., Gillard, R.D., & Pedrosa de Jesus, J. D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
36. Wayland, B.B., Newman, & A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphirins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
37. Vaska, L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
38. Янилкин В.В., Рыжкина И.С., Настапова Н.В., Паширова Т.Н., Бабкина Я.А., Бурилов А.Р., Морозов В.И., Коновалов А.И. (2003). Одноэлектронное окисление и нуклеофильность каликс[4]резорцинаренов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (5), 1082–1088.
39. Ротов А.В., Жилиев А.Н. Барановский И.Б., Ларин Г.М. (1989). Влияние лигандов на электронное строение β-дикетонатных комплексов Rh<sup>II</sup> по данным ЭПР. *Журн. неорг. химии*, 34(7), 1899–1901.
40. Vrielinck H., Sabbe K., Callens F., & Matthys P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh<sup>2+</sup> complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244i>.
41. Cotton F.A., Murillo C.A., Wolton R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, 707–796.
42. Kadish, K.M., Phan, T.D., Giribabu, L., Caemelbecke, E.V., & Bear, J.L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42 (26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/Ic034963L>.
43. Kawamura, T., Katayama H., Nishikawa, H., & Yamabe, T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111(21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
44. Kawamura, T., Fukamachi, K., Soba, T., Hayashida, S., & Yonezawa, T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub>(PY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.
45. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
46. Lever, A. B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
47. Свердлова О.В. (1985). *Электронные спектры в органической химии*. Л.: Химия.
48. Нифантьев Э.В., Васянина Л. К. (1987). *Спектроскопия ЯМР<sup>31</sup>P*. М.: Типография Моск. Гос. Пед. Инс-т им. В.И. Ленина.

49. Коновалов Л.В. (1984). Спектрально-структурное исследование валентных колебаний металл-хлор в комплексных соединениях платиновых металлов (Os, Ir, Ru, Rh). *Коорд. химия*, 10(10), 1401–1406.
50. Коновалов Л.В. (2000). О зависимости межатомных расстояний и прочности связей металл-лиганд от состояния окисления металла. *Коорд. химия*, 26(2), 83–85.
51. Глинская Л.А., Юрченко Э.Н., Солодовников С. Ф., Грачева Л. С., Клевцова Р. Ф. (1982). Кристаллическая структура и ИК спектры ди-μ-хлоро-бис(диизопропилфосфит)(диизопропилфосфито)(карбонил)хлорородия(III) ([RhCl<sub>2</sub>(CO){P(OCH<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>). *Журнал структурной химии*, 23(3), 79–85.
52. Шагидуллин Р.Р., Мухаметов Ф.С., Нигматуллина Р.Б. (1977). *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. М.: Наука.
53. Kondyurin, A., Rautenberg, C., Steiner, G., Habicher, W.D., & Salzer, R. (2001). Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers. *J. Mol. Struct.*, (563–564), 503–511. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00455-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00455-0).

References:

1. Guseva E.V., & Fesik E.V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(2), 78–110. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.26006>.
2. Illés, G., Németh, C., Hidas, K.I., Surányi, J., Tóth, A., Pajor, F., & Póti, P. (2022). Synthesis of New Type Polymers by Quasi-Living Atom Transfer Radical Polymerization. *Polymers (MDPI)*, 14(14), 2795–2819. <https://doi.org/10.3390/polym14142795>.
3. Takano, Sh., Kochi, T., & Kakiuchi, F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35 (24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
4. Rubio-Perez L., Azpiroz R., Di Giuseppe A., Polo V., Castarlenas R., Perez-Torrente J. J., & Oro L. A. (2013). Pyridine-Enhanced Head-to-Tail Dimerization of Terminal Alkynes by a Rhodium–N-Heterocyclic-Carbene Catalyst. *Chem. Eur. J.*, 19(45), 15304–15314. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302079>.
5. Evans P.A. (2005). *Modern Rhodium - Catalyzed Organic Reactions*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
6. Bauder, C., & Sémeril D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019(47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>.
7. Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Shatalova, N.I., Burilov, A.R., Pudovik, M.A., Krasil'nikova, & E.A., Konovalov, A.I. (2008). The New Type of Calix[4]Resorcines Bearing Phosphonates and Phosphonium Fragments at The Lower Rim. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, 183(2), 561–565.
8. Naumova, A.A., (2008). *Synthesis of calix[4]resorcins phosphorylated along the upper and lower layers of the molecule and obtaining their complexing ability in reactions with compounds Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III)* (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan State Technological University (in Russ.).
9. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., & Polovnyak, V.K. (2015). Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 60(7), 823–831. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615070062>.
10. Potapova, A.V. (2013). Synthesis and properties of Rh (II, III) complexes with phosphorus-containing calix[4]resorcins. (Ph.D. dissertation). Kazan: Kazan National Research Technological University (in Russ.).
11. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Karimova, D.T., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Polovnyak, V.K., & Krasil'nikova, E.A. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with P-Functionalized

- Calix[4]resorcinols in Various Media. *Rus. J. Gen. Chem.*, 80(1), 47–59.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363210010081>.
12. Guseva, E.V., Fesik, E.V., & Potapova, A.V. (2022). Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh<sup>III</sup> Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid. *Macroheterocycles*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
  13. Guseva, E.V., & Potapova, A.V. (2019). Complex radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of tetra {peroxodichlorophosphinrodium (III)} calix [4] resorcinol. *Trends in the development of science and education*, (49), part 12, 38–42 (in Russ.).  
<http://dx.doi.org/10.18411/lj-04-2019-252>.
  14. Guseva, E.V., & Potapova, A.V. (2019). Simulation of the mechanism of the reaction of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a complex compound Rh(III) with P-functionalized calix[4]resorcine. *Polish J. Science*, 1(14), 12–19.
  15. Guseva, E.V., Sokolova, A.V., Saifutdinov, A.M., Naumova, A.A., & Polovnyak, V.K. (2012). Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine. *Rus. J. Gen. Chem.*, 82(5), 827–834. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050040>.
  16. Guseva, E.V., Potapova, A.V., Sayfutdinov A.M., & Grishin E.I. (2011). Homogenous Decomposition of Formic Acid by Complexes of Rh (III) with P-Funktionalized Calyx[4]resorcine. Part I. Aggregation and catalytic properties. *Bull. Kazan Technological University*, 14 (6), 16–23 (in Russ.).
  17. Guseva, E.V., Potapova, A.V., Sayfutdinov, A.M., & Grishin, E.I. (2011). Homogenous Decomposition of Formic Acid by Complexes of Rh (III) with P-Funktionalized Calyx[4]resorcine. Part II. Quantum-chemical modelling of the reaction mechan. *Bull. Kazan Technological University*, 14(6), 290–296 (in Russ.).
  18. Guseva, E.V., Polovnyak, V.K., & Potapova, A.V. (2011). The effect of the supramolecular rhodium(III) complex with P-functionalized calix[4]resorcinol on the kinetic features of the complex radical polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate. *Scientific and technical Bulletin of the Volga region*, 6, 60–67 (in Russ.).
  19. Potapova, A.V., Guseva, E.V., & Sayfutdinov, A.M. (2011). Influence of the Supermolecular Complexes of Rh (III) with P-funktionalized Calyx[4]resorcine on Kinetic Features of Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Bull. Kazan Technological University*, 14(3), 51–57 (in Russ.).
  20. Shibaeva, V.P., Lachinov, M.B., & Chernikova, E.V. (2002). *Methodological developments for practical work on the synthesis of IUD: in 2 volumes. V. 2*. Moscow: Moscow State University (in Russ.).
  21. Toroptseva, A.M., Belogorodskaya, K.V., & Bondarenko, V.M. (1972). *Laboratory workshop on chemistry and technology of high molecular weight compounds. L: Chemistry* (in Russ.).
  22. Lavnikova, I.V., Zheltobryukhov, V.F., Rakhimov, A.I., & Storozhakova N.A. (2002). Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-e-aminocaproic acid acetylamide. *Rus. J. Applied Chem.*, 75(2), 302–304.
  23. Korbar, A., & Malavasic, T. (1995). Influence of differet initiators on methyl methacrylate polymerization, studied by differential scanning calorimewry. *J. Therm. Anal.*, 44, 1357–1365.
  24. Xia, J., Paik, H.J., & Matyjaszewski K. (1999). Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes. *Macromolecules*, 32(25), 8310–8314. <https://doi.org/10.1021/ma991075u>
  25. Gan, W., Dyson, P.J., & Laurency, G. (2009). Hydrogen Storage and Delivery: Immobilization of a Highly Active Homogeneous Catalyst for the Decomposition of Formic Acid to Hydrogen and Carbon Dioxide. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 98(2), 205–213.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11144-009-0096-z>.
  26. Boddien, A., Loges, B., Junge, H., & Beller, M. (2008). Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cels. *Chem. Sus. Chem.*, 1(8–9), 751–758.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.200800093>.

27. Fukuzumi, S., Kobayashi, T., & Suenobu, T. (2008). Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H<sub>2</sub> and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *Chem. Sus. Chem.*, 1(10), 827-834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
28. Al-Nayili, A., Majdi, H. Sh., Albayati, T. M., & Cata Saady, N. M. (2022). Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*, 12, 324–340. <https://doi.org/10.3390/catal12030324>.
29. Salavatov, T. Sh., Bayramova, A. S., & Vorob'ev, K. A. (2021). Using carbon dioxide as a chemical raw material. *The Eurasian Scientific Journal*, 13(2). <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>.
30. Denisov, E.T. (1988) *Kinetics of Homogeneous Chemical Reactions*. Moscow: Graduate School
31. Hettler, D. G. H., & De Bruin, B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
32. Moszner, M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>
33. Anderson, J.E., Yao C.L., & Kadish K.M. (1986). Electroreduction of the Dioxygen Adduct of Rhodium Tetraphenylporphyrin: (TPP)Rh(O<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.*, 25(18), 3224–3228. <https://doi.org/10.1021/ic00238a027>.
34. Wayland, B.B., Newman, A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphyrins. *Inorg. Chem.*, 20(9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
35. Raynor, J.B., Gillard, R.D., & Pedrosa de Jesus, J. D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
36. Wayland, B. B., & Newman, A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
37. Vaska, L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
38. Yanilkin, V.V., Ryzhkina, I.S., Nastapova, N.V., Pashirova, T.N., Babkina, Y.A., Burilov, A.R., Morozov, V.I., & Kononov, A.I. (2003). Single-electron oxidation and nucleophilicity of aminomethylated calix[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Bull.*, 52, 1142–1149. <https://doi.org/10.1023/A:1024713408780>.
39. Rotov, A.V., Zhilyaev, A.N. Baranovsky, I.B., & Larin, G.M. (1989). Effect of ligands on the electronic structure of β-diketonate complexes of RhII according to ESR data. *J. Inorg. Chem.*, 34(7), 1899–1901 (in Russ.).
40. Vrielinck, H., Sabbe, K., Callens, F., & Matthys, P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh<sup>2+</sup> complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244j>.
41. Cotton, F. A., Murillo, C. A., & Wolton, R. A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
42. Kadish, K. M., Phan, T. D., Giribabu, L., Caemelbecke, E. V., & Bear, J. L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/Ic034963L>.
43. Kawamura, T., Katayama H., Nishikawa, H., & Yamabe, T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111(21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
44. Kawamura, T., Fukamachi, K., Soba, T., Hayashida, S., & Yonezawa, T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub>(PY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.

45. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
46. Lever, A. B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
47. Sverdlova, O.V. (1985). *Electronic spectra in organic chemistry*. L.: Chemistry (in Russ.).
48. Nifantiev, E.V., & Vasyanina, L.K. (1987). *<sup>31</sup>P NMR spectroscopy*. Moscow: Printing house Mosk. State Ped. Institute named after IN AND. Lenin (in Russ.).
49. Konovalov, L.V. (1984). Spectral and structural study of metal-chlorine stretching vibrations in complex compounds of platinum metals (Os, Ir, Ru, Rh). *Coordination chemistry*, 10(10), 1401–1406 (in Russ.).
50. Konovalov, L.V. (2000). On the dependence of interatomic distances and the strength of metal-ligand bonds on the state of metal oxidation. *Coordination Chemistry*, 26 (2), 83–85 (in Russ.).
51. Glinskaya, L.A., Yurchenko, E.N., Solodovnikov, S.F., Gracheva, L.S., & Klevtsova, R.F. (1982). Crystal structure and IR spectra of di- $\mu$ -chloro-bis(diisopropylphosphite)(diisopropylphosphite)(carbonyl) chlororhodium(III) ( $[\text{RhCl}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}_2\text{H}]_2$ ). *Journal of Structural Chemistry*, 23(3), 79–85 (in Russ.).
52. Shagidullin, R.R., Mukhametov, F.S., & Nigmatullina, R.B. (1977). *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. M.: Science (in Russ.).
53. Kondyurin, A., Rautenberg, C., Steiner, G., Habicher, W.D., & Salzer, R. (2001). *Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers*. *J. Mol. Struct.*, (563–564), 503–511.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00455-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00455-0).



## Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 542.3.08; 542.943; 544.47;547-311

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27009

**Поглощение кислорода спиртово-водными растворами тройной системы эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин*****Л. В. Петров<sup>1</sup>✉, Б. Л. Психа<sup>1</sup>, В. М. Соляников<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия, e-mail: [plv@icp.ac.ru](mailto:plv@icp.ac.ru)

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г.; после доработки: 27.11.2024 г.; принята в печать 27.11.2024 г.

**Аннотация** – Эпоксиды известны как важные интермедиаты биотрансформации ароматических и олефиновых веществ, каталитически расходующиеся в присутствии кислот и солей переходных металлов. Обнаружено и кинетически изучено поглощение кислорода в реакторе манометрической установки тройной системой эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин (ЭС – ГХ – Py). Скорость окисления в водном трет-бутаноле при объемном соотношении *t*-BuOH : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 аппроксимируется выражением  $V = k [\text{ЭС}]^1 [\text{Py}]^1 [\text{ГХ}]^{0,3}$ . Величина эффективной энергии активации, рассчитанная по температурной зависимости начальной скорости окисления,  $E_a = 36 \pm 3,0$  кДж/моль. Изучение расходования компонентов тройной системы с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии показало, что в отличие от ЭС и ГХ, пиридин не расходуется в ходе окисления. Эти данные свидетельствуют о каталитическом механизме действия пиридина в тройной системе.

**Ключевые слова:** Окисление молекулярным кислородом, катализ, эпоксид стирола, гидрохинон, пиридин, трет-бутанол, вода.

## Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 542.3.08; 542.943; 544.47;547-311

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27009

**Oxygen absorption by alcohol-aqueous solutions of the ternary styrene epoxide – hydroquinone – pyridine system*****Lev V. Petrov<sup>1</sup>✉, Boris L. Psikha<sup>1</sup>, and Vyacheslav M. Solyanikov<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow Region, Chernogolovka, Russia, e-mail: [plv@icp.ac.ru](mailto:plv@icp.ac.ru)

Received: October 20, 2024; Revised: November 27, 2024; Accepted: November 27, 2024

**Abstract** – Epoxides are known as important intermediates in the biotransformation of aromatic and olefinic substances, which catalytically are consumed in the presence of acids and transition metal salts. The absorption of oxygen in the reactor of a manometric installation by the ternary system styrene epoxide – hydroquinone – pyridine (SE – HQ – Py) was discovered and

kinetically studied. The oxidation rate in aqueous tert-butanol at a volume ratio of  $t\text{-BuOH} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$  is approximated by the expression  $V = k [\text{SE}]^1[\text{Py}]^1[\text{HQ}]^{0.3}$ . The value of the effective activation energy, calculated from the temperature dependence of the initial oxidation rate,  $E_a = 36 \pm 3.0$  kJ/mol. A study of the consumption of the components of the ternary system using high-performance liquid chromatography, as opposed to SE and HQ, showed that pyridine is not consumed during oxidation. These data indicate a catalytic mechanism of pyridine action in the ternary system.

*Keywords:* Oxidation with molecular oxygen, catalysis, styrene epoxide, hydroquinone, pyridine, tert-butanol, water.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Эпоксиды, многотоннажные химические продукты, с которыми в настоящее время в промышленности и быту сталкивается значительное количество населения [1, 2], важные интермедиаты биосинтеза, производные биотрансформации ароматических и олефиновых веществ [3]. Например, стирол использующийся в производстве пластмасс, синтетических каучуков, смол в результате вдыхания паров, прямого контакта проникает в организм людей и животных. В результате такого попадания образуется эпоксид стирола, основной лабильный метаболит первого этапа превращения стирола. Он известен также и как загрязнитель окружающей среды, появляющийся из природных и антропогенных источников, таких как табачный дым, выхлопные газы автомобилей. Отмечена его способность связываться ковалентно с нуклеофильными остатками белков крови *in vivo* и *in vitro*, вызывать рак у экспериментальных животных. Среди продуктов последующего метаболического превращения эпоксид стирола в людской моче обнаружены различные продукты окисления боковой цепи, такие как миндальная и фенилглиоксиловая кислоты [1–3].

Широкое использование эпоксидов базируется на их способности превращаться по гетеролитическим реакциям с каталитическим раскрытием оксиранового кольца в присутствии кислот и солей переходных металлов [4–8], в частности, органометаллокомплексов [9–13]. Активное изучение тройных систем эпоксид-металл-амин, где металл – соли и комплексы церия, кобальта, меди, железа, хрома, висмута – проводится в последние десятилетия с целью поиска условий синтеза практически ценных химических реагентов, материалов, в том числе исходных материалов для получения медпрепаратов [14–21].

Способность к вариативному расходованию эпоксидов в конкурентных гетеро- и гомолитических реакциях кислотно-катализируемого превращения эпоксид стирола и его производных при невысоких температурах в присутствии сильных минеральных кислот выявлена сравнительно недавно [22]. Доля образования гомолитических интермедиатов (карбены, свободные радикалы) в таких двойных эпоксидно-кислотных системах невелика, но в тройных системах, в атмосфере кислорода, при катализируемом кислотами или

солями металлов превращении эпоксидов (стирола, циклогексена и др.) способна многократно возрастать в присутствии антиоксидантных добавок, ароматических спиртов, аминов [23]. Цель настоящей работы – изучение новой тройной системы на основе эпоксида стирола, быстро поглощающей молекулярный кислород в мягких температурных условиях в полярной аквасодержащей среде, потенциально интересной в плане расширения представлений о возможных биохимических реакциях с участием ее компонентов, эпоксида стирола, гидрохинона и пиридина, в клетках живых систем.

Экспериментальное обнаружение явления поглощения кислорода тройной системой (ТрС) эпоксид стирола (ЭС) – гидрохинон (ГХ) – пиридин (Рy) побудило обратиться к немногочисленным литературным источникам данных по реакциям эпоксидов в присутствии циклического ароматического амина пиридина. Авторы статей [24, 25] опубликовали результаты детальных исследований кинетики кислотно-каталитического превращения окиси этилена в растворе пиридина, т.е. в слабо полярной среде, в которой протон кислоты прочно связан с растворителем. Продукты реакции – галогенгидрин и 2-гидроксиэтилпиридиinium галоид.

Кинетика реакции окиси этилена сложна: порядки реакции по реагентам меняются с изменением концентрации кислот. Меняется при этом и соотношение скоростей накопления двух вышеупомянутых продуктов реакции превращения окиси этилена. Интересно, что некоторые более поздние результаты по кислотно-каталитическому окислению двойных систем эпоксид стирола – кислота [26] схожи с выводами, сделанными в [24, 25]. Так величины эффективных констант скорости окисления снижаются для кислот-катализаторов в ряду  $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{ТСК}$  (*n*-толуолсульфоуксусная кислота). В [24] приведен схожий по составу ряд кислот  $\text{HClO}_4 > \text{HJO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{ТСК}$ . Смысл обоих последовательностей одинаков: активность кислот в изученных реакциях качественно коррелирует с силой кислот-катализаторов. Главный же для авторов данной статьи вывод [24, 25] состоит в том, что каталитическим действием на реакцию окиси этилена растворитель, он же реагент, пиридин не обладает.

Объектами нашего изучения ранее были тройные окисляющиеся системы (ТрС) эпоксид стирола – гидрохинон – кислотный (или солевой) катализатор. В данной статье впервые сообщается о катализе основанием – пиридином окисления двойной системы ДС (эпоксид стирола – гидрохинон). Понятно, что выражение «катализ пиридином», использованное выше, носит предположительный характер. Адекватно ли оно природе окисления тройной системы:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , можно выяснить, изучив механизм окисления ТрС. Ниже приведены экспериментальные данные исследования кинетики поглощения кислорода ТрС (ЭС – ГХ – Рy).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения скорости поглощения кислорода проводили по стандартной методике на манометрической установке, оснащенной устройством

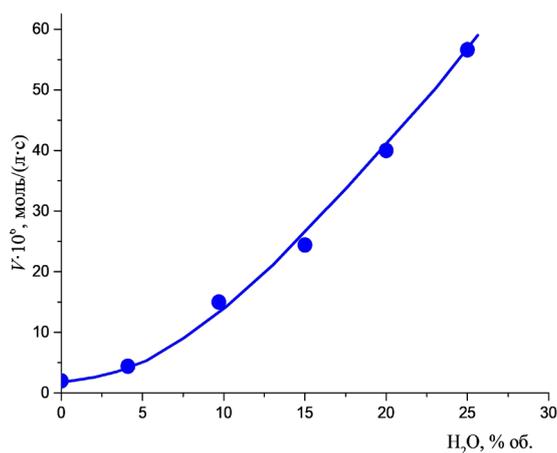
автоматической компенсации изменения давления кислорода (конструкция ИПХФ РАН), ошибка измерения  $\pm 5\%$ . Раствор исследуемой системы в кварцевом реакторе, нагревали до температуры опыта при энергичном перемешивании в течение трех минут, после чего измеряли поглощение  $O_2$ . Скорость окисления рассчитывали по тангенсу наклона касательной к начальному участку кинетической кривой. Кинетику расходования и накопления реагентов в тройной системе изучали в опытах, проводившихся в барботажном реакторе.

Содержание эпоксида стирола, бензальдегида (БА), пиридина, гидрохинона и бензохинона (БХ) в пробах контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Ошибка определения до 10%. Пробы (0,5 мкл) через дозатор вводили в стеклянные колонки жидкостного хроматографа «ГПЦ» (Чехия) с УФ-детектором LCD 2563. Для определения Ру, ГХ и БХ использованы фильтры 313 и 254 нм, стеклянная колонка (150×3 мм) с наполнителем Separon SGX C18 (~ 5 мкм); элюент метанол : ацетонитрил : вода (60 : 30 : 10) об.%, Р ~ 10 МПа, скорость потока 0,2 мл/мин. При анализе эпоксида и бензальдегида применялся фильтр 254 нм и стеклянная колонка (150×3 мм) с наполнителем Separon SGX CN (~ 5–7 мкм); элюент эталонный гептан – ИПС (0,1 % об.), Р ~ 5 МПа, 0,5 мл/мин. В работе использованы очищенные двухкратной ректификацией пиридин и двухкратной вакуумной ректификацией эпоксид стирола («Sigma-Aldrich», 97%). Смешанный растворитель БУВ готовили из трет-бутанола и водного бидистиллата, взятых в объемном соотношении  $t\text{-BuOH} : H_2O = 4 : 1$ ; спирт марки «ЧДА» и гидрохинон марки «Hydrohinon reinest» (AppliChem) использованы без дополнительной подготовки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

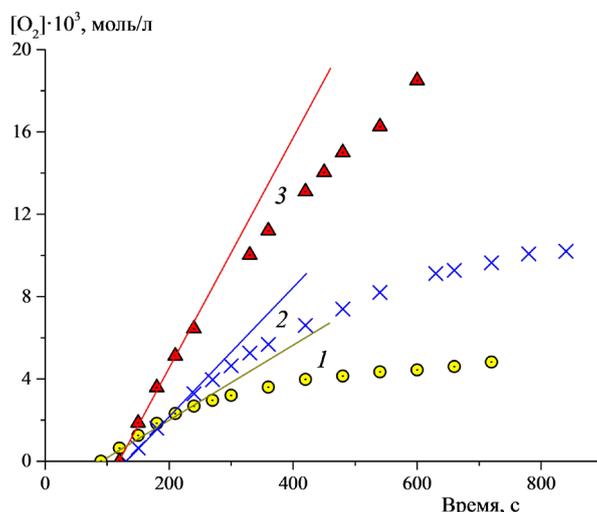
**Подбор растворителя.** На рисунке 1 представлен результат поиска состава растворителя, удобного для изучения реакции окисления ТрС (ЭС – ГХ – Ру). В трет-бутаноле окисление практически не идет, введение воды ускоряет поглощение кислорода. Исходя из этих данных, для работы был выбран состав растворителя трет-бутанол – вода (БУВ) при объемном соотношении спирт: вода = 4 : 1. В растворителе БУВ изучили кинетические закономерности окисления ТрС.

**Скорости окисления ТрС.** На рисунке 2 приведены примеры кинетических кривых и касательных к ним, по наклону которых определяли величины скорости окисления. Наличие отсечений на оси абсцисс рис. 2 связано с тем, что отсчет времени опыта начинали с момента погружения в термостат холодного ( $t_{\text{комн}}$ ) кварцевого реактора: время нагрева рабочего раствора до температуры опыта 2–3 мин.



**Рис. 1.** Зависимость скорости поглощения кислорода тройной системой (ЭС – ГХ – Ру) от объемного содержания воды в смеси ее с трет-бутанолом. [ЭС] = 0,52; [ГХ] = 0,037; [Ру] = 0,35 моль/л; 333 К.

**Fig. 1.** The dependence of the rate of oxygen absorption by the triple system (SE – HQ – Py) on the volume content of water in its mixture with tert-butanol. [SE] = 0.52, [HQ] = 0.037, [Py] = 0.35 mol/L, 333 K.

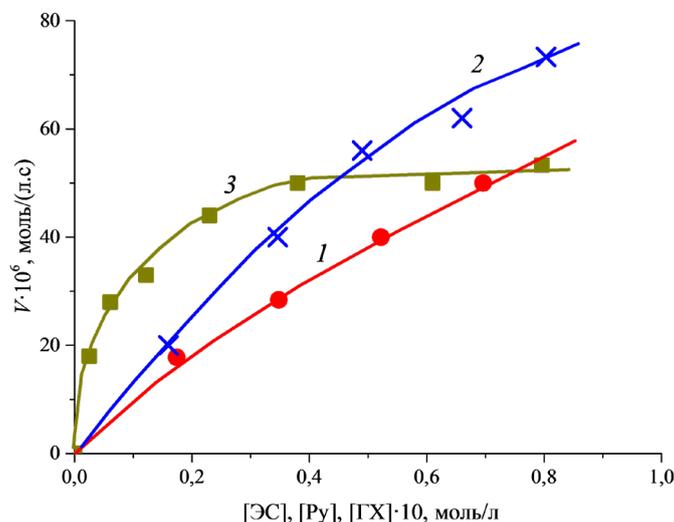


**Рис. 2.** Примеры кинетических кривых окисления ТрС (ЭС – ГХ – Ру) при [ЭС] = 0,7; [Ру] = 0,35 моль/л и концентрациях ГХ: 1 –  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 –  $6,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 –  $8,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. БУВ, 333 К.

**Fig. 2.** Examples of Kinetic curves of TrS oxidation (SE – HQ – Py) at [SE] = 0.7, [Py] = 0.35 mol/L and HQ concentrations: 1 –  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/L; 2 –  $6.1 \times 10^{-3}$  mol/L; 3 –  $8.0 \times 10^{-2}$  mol/L. BUA, 333 K.

Рисунок 3 демонстрирует зависимости скорости окисления  $V_{O_2}$  от концентраций трех компонентов изучаемой ТрС. Зависимости скорости от концентраций пиридина и эпоксида (кривые 1, 2 рис. 3) на начальных участках практически линейны, т.е. в первом приближении скорость окисления прямо пропорциональна [ЭС] и [Ру]. Зависимость от концентрации гидрохинона сложная, так называемая «кривая с насыщением»: при увеличении рабочей [ГХ] > 0,03 моль/л скорость практически перестает возрастать. Нередко объяснение такой формы кривой находят в предположении о промежуточном комплексобразовании реагентов, но этот способ объяснения явно не годится в случае кривой 3 рис. 3: на всем протяжении кривой 3 рабочие концентрации

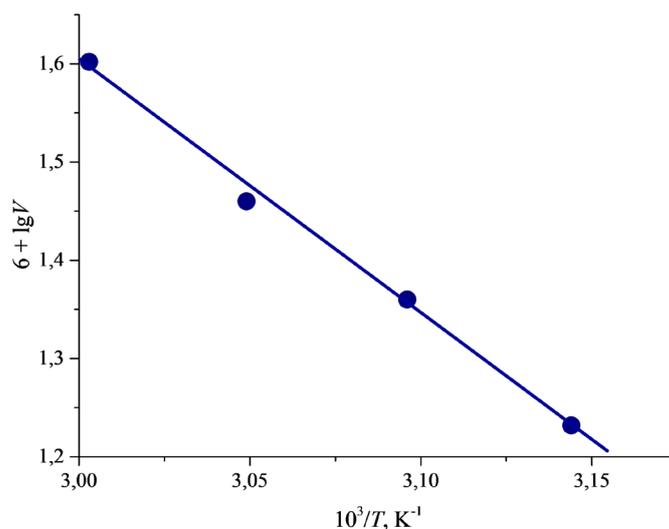
эпоксида стирола и пиридина кратно превышают концентрации гидрохинона. Расчет по данным кривой 3 рис. 3 величины частного порядка реакции по гидрохинону ( $n_{ГХ}$ ) дает значение  $n_{ГХ} = 0,3 \pm 0,05$ . Соответственно, в первом приближении скорость окисления выражается через концентрации трех компонентов как  $V_{O_2} = k [ЭС]^1 [Py]^1 [ГХ]^{0,3}$ , т.е. механизм поглощения кислорода тройной системой ЭС – ГХ – Py сложен.



**Рис. 3.** Зависимости скорости поглощения кислорода тройной системой (ЭС – ГХ – Py): 1 – от [ЭС] при [ГХ] = 0,038 и [Py] = 0,35 моль/л; 2 – от [Py] при [ЭС] = 0,52 и [ГХ] = 0,037 моль/л; 3 – от [ГХ] при [ЭС] = 0,7 и [Py] = 0,35 моль/л. БУВ, 333 К.

**Fig. 3.** Dependences of the rate of oxygen absorption by the triple system (SE – HQ – Py): 1 – from [SE] at [HQ] = 0.038 and [Py] = 0.35 mol/L; 2 – from [Py] at [SE] = 0.52 and [HQ] = 0.037 mol/L; 3 – from [HQ] at [SE] = 0.7 and [Py] = 0.35 mol/L. BUA, 333 K.

Величина эффективной энергии активации реакции вычислена из температурной зависимости начальной скорости окисления, (рис. 4).  $E_a = 36,0 \pm 3,0$  кДж·моль<sup>-1</sup>.



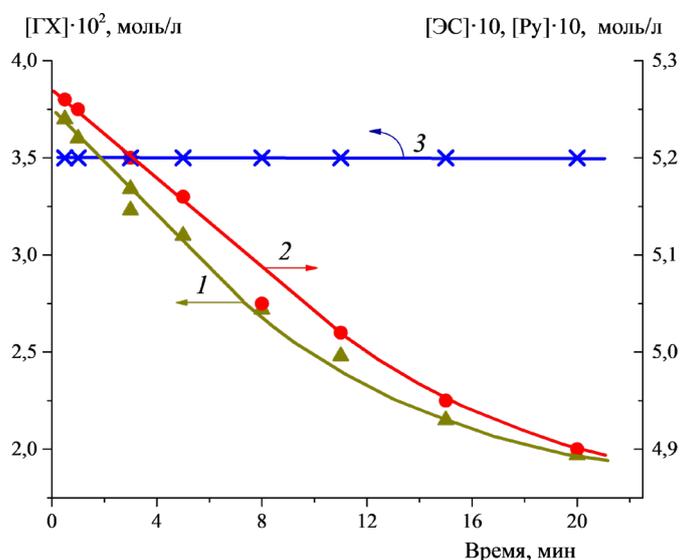
**Рис. 4.** Температурная зависимость скорости окисления ТрС (ЭС – ГХ – Py) при [ЭС] = 0,52; [ГХ] = 0,037; [Py] = 0,35 моль/л.

**Fig. 4.** Temperature dependence of the oxidation rate of TrS (SE – HQ – Py) at [SE] = 0.52, [HQ] = 0.037, [Py] = 0.35 mol/L.

**Особенности предполагаемого механизма реакции окисления.**

Исследуемая ТрС является первой в нашей практике системой с компонентом пиридином – органическим соединением с выраженными свойствами основания. Естественен интерес к эволюции такой системы в процессе опытов в атмосфере кислорода. На рисунке 5, соответственно, приведены результаты хроматографического изучения расщедования компонентов ТрС в барботажном реакторе. Эпоксид и гидрохинон расщедуются в ходе опыта. Скорость расщедования ГХ, рассчитанная по начальному наклону кривой 1 рис. 5, равна  $V_{ГХ} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), что вполонину меньше величины начальной скорости убыли эпоксида:  $V_{ЭС} \approx 3,8 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). Измерения скорости поглощения кислорода в условиях рис. 5 дали величину  $V_{O_2} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), т.е. скорость расщедования ЭС весьма близка к скорости окисления. Особый интерес, безусловно, представляет кривая 3 рис. 5, параллельная оси абсцисс. Параллельность означает, что пиридин в реакции не расщедуется и является необходимым компонентом ТрС, поскольку при его отсутствии окисление не происходит (рис. 3, кривая 2 идет из начала координат).

Для проверки надежности результата провели еще два опыта в условиях рисунка 5, но с иными концентрациями пиридина 0,18 и 0,6 моль/л (величины расчетных значений  $V_{O_2}$  при этих концентрациях пиридина равны  $2,0 \cdot 10^{-5}$  и  $6,5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с)). Результат воспроизвелся: на протяжении обоих опытов исходная концентрация Ру оставалась неизменной, т.е. Ру, возможно, в ходе реакции действует как классический катализатор, не расщедуясь.



**Рис. 5.** Кинетические кривые превращения компонентов ТрС (ЭС – ГХ – Ру) в барботажном реакторе в атмосфере кислорода при  $[ГХ] = 0,037$ ;  $[ЭС] = 0,526$ ;  $[Ру] = 0,35$  моль/л: 1 – гидрохинон; 2 – эпоксид стирола; 3 – пиридин. БУВ, 333 К.

**Fig. 5.** Kinetic curves of transformation of TrS components (SE – HQ – Py) in a bubbling reactor in an oxygen atmosphere at  $[HQ] = 0.037$ ,  $[SE] = 0.526$ ,  $[Py] = 0.35$  mol/L: 1 – hydroquinone; 2 – styrene epoxide; 3 – pyridine. BUV, 333 K.

Хроматографический анализ оксидатов ТрС показал, что при окислении ТрС (ЭС – ГХ – Ру) не накапливается бензальдегид, как это имеет место при

окислении двойной системы ЭС – кислота [22] и тройной системы ЭС – анилин – Cu(II) [28]. Тут отчетливое указание на разную природу (механизм) окисления в присутствии различных катализаторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смысл данной работы – обнаружение неизвестной ранее реакции эпоксида стирола: в спиртово-водном растворителе тройная система эпоксид – гидрохинон – пиридин поглощает молекулярный кислород.

Отсутствие бензальдегида (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO) в продуктах превращения тройной системы доказывает, что окисление не есть следствие образования карбена фенолметилена (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH:), как это происходит при кислотном-каталитическом превращении оксиранового цикла [22, 26, 27]. Предположительно, поглощению кислорода предшествует образование свободных радикалов по реакции эпоксида с 1,4-дигидроксибензолом (гидрохиноном), катализируемой пиридином, не расходующимся в ходе превращения тройной системы (рис. 5.).

*Работа выполнена по теме Государственного задания: (FFSC-2024-0016).*

### ACKNOWLEDGEMENT

*This study is part of a state assignment (Topic No. FFSC-2024-0016).*

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Korn M., Gfrörer W., Filser J.G., & Kessler W. (1994). Styrene-7,8 oxide in blood of workers exposed to styrene. *Arch. Toxicol.*, 68(8), 524–527. <https://doi.org/10.1007/S002040050107>.
2. Jágr M., Mráz J., Linhart I., Stánský V., & Pospišil M. (2007). Synthesis and Characterization of Styrene Oxide Adducts with Cysteine, Histidine, & Lysine in Human Globin. *Chem. Res. Toxicol.*, 20(10), 1442–1452. <https://doi.org/10.1021/tx700057t>.
3. Jacober S.P., & Hanzlik R.P. (1986). Carbon-13 and Oxygen-18 Kinetic Isotope Effects on Methanolysis of p-nitrostyrene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(7), 1594–1597. <https://doi.org/10.1021/ja00267a033>.
4. Parker R.E., & Isaacs N.S. (1959). Mechanisms of Epoxide Reactions. *Chem. Rev.*, 53(4), 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>.
5. Schneider Ch. (2006). Synthesis of 1,2-Difunctionalized Fine Chemicals through Catalytic, Enantioselective Ring-Opening Reactions of Epoxides. *Synthesis.*, 23, 3919–3944. <https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>.
6. Sabitha G., Satheesh Babu R., Rajkumar M., Srinivas Reddy Ch., & Yadav J.S. (2001). Highly regioselective ring opening of epoxides and aziridines using cerium (III) chloride. *Tetrahedron Lett.*, 42, 3955–3958. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0).
7. Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y., Huang G., Yu S.-H., & Jiang H.-L. (2014). MIL-101-SO<sub>3</sub>H: A Highly Efficient Brønsted Acid Catalyst for Heterogeneous Alcoholysis of Epoxides under Ambient Conditions. *Chem. A Eur. J.*, 20, 1–6. <https://doi.org/10.1002/chem.201404104>

8. Денисов Д.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В. (2021). Донорно-акцепторный бициклопропил, конфигурационно закрепленный дополнительным триметиленовым мостиком: синтез и катализируемое кислотами Льюиса тандемное раскрытие трехчленных циклов. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 8, 1568–1574.
9. Reddy L.R., Reddy M.A., Bhanumathi N., & Rao K.R. (2001). Cerium Chloride-catalysed cleavage of epoxides with aromatic amines. *Synthesis*, 6, 831–832.
10. Ollevier Th., & Lavie-Compin G. (2004). Bismuth triflate-catalyzed mild and efficient epoxide opening by aromatic amines under aqueous conditions. *Tetrahedron Lett.*, 45, 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.129>.
11. Zhang Y., Wang M., Li P., & Wang L. (2012). Iron-Promoted Tandem Reaction of Anilines with Styrene Oxides via C–C Cleavage for the Synthesis of Quinolines. *Org. Lett.*, 14(9), 2206–2209. <https://doi.org/10.1021/o1300391t>.
12. Weil T., Kotke M., Kleiner Ch.M., & Schreiner P.R. (2008). Bronsted Acid - Type Organocatalysis: Alcoholysis of Styrene Oxides. *Org. Lett.*, 10(8), 1513–1516. <https://doi.org/10.1021/o1800149y>.
13. Tan N., Yin Sh., Li Y., Qiu R., Meng Z., Song X., Luo Sh., Au Ch.-T., & Wong W.-Y. (2011). Synthesis and structure of an air-stable organobismuth triflate complex and its use as a high-efficiency catalyst for the ring opening of epoxides in aqueous media with aromatic amines. *J. Organomet. Chem.*, 696(8), 1579–1583. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.12.035>.
14. Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р. (2012). Влияние растворителя на региоселективность раскрытия эпоксидного цикла оксида стирола О- и N-нуклеофилами в нейтральных и основных средах. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 6, 1119–1123.
15. Kenji Miyamoto, Kou Okuro, & Hiromichi Ohta (2007). Substrate specificity and reaction mechanism of recombinant styrene oxide isomerase from *Pseudomonas putida* S12. *Tetrahedron Lett.*, 48, 3255–3257. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.016>.
16. Morgan K.M., Ellis J.A., Lee J., Fulton A., Wilson S.L., Dupart P.S., & Dastoori R. (2013). Thermochemical studies of epoxides and related compounds. *J. Org. Chem.*, 78(2), 4303–4311. <https://doi.org/10.1021/jo40028671>.
17. Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu, & Yan Leng (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *The Royal Society of Chemistry*, 9, 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>.
18. Jixing Wang, Binqiang Xie, Huan Yang, Xiaorong Yu, Gaoschen Su, Zhu Meng, & Li Wang (2022). Epoxy coating with excellent anticorrosion and PH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127951. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127951>.
19. Zhijun Li, Yi He, Siming Yan, Hongjie Li, Jiao Chen, Chen Zhang, Changhua Li, Yang Zhao, Yi Fan, & Changhe Guo (2022). A novel silk fibroin-graphene oxide hybrid for reinforcing corrosion protection performance of waterborne epoxy coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 634, 127959. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127959>.
20. Yu Fang, Wang Xiang, & Zhang Zhao (2023). Research progress of nanofillers for epoxy anticorrosion coatings. *Journal of Chinese Society for corrosion and protection*. 43, 220–230. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2022.087>.
21. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. (2021). Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор). *Труды ВИАМ. Композиционные материалы*, 7(101), 73–85. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-7-73-85>.
22. Петров Л.В., Соляников В.М. (1999). Кислотно-каталитическое превращение эпоксида стирола, сопровождаемое окислительным разрывом связи C–C. *Нефтехимия*, 39(2), 107–112.

23. Петров Л.В., Соляников В.М. (2017). Закономерности окисления и накопления продуктов превращения тройной системы гидрохинон – эпоксид стирола – п-толуолсульфокислота в полярном растворе. *Нефтехимия*, 57(4), 474–478. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040116>.
24. Eastham A.M., & Darwent B. deB. (1951). The Chemistry of Ethylene Oxide. III. Reaction of Ethylene Oxide in Amine solution. *Can J. Chem.*, 29(7), 585–596. <https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v51-068>.
25. Eastham A.M. (1952). The Chemistry of Ethylene Oxide. Part IV. The Kinetics of The Reaction of Ethylene Oxide in Pyridine Solution of Hydrogen Halides. *J. Chem. Soc.* 1936–1945. <https://doi.org/10.1039/JR9520001936>.
26. Петров Л.В., Спиринов М.Г., Соляников В.М. (2023). Окисление кислородом двойной системы эпоксид стирола – серная кислота в спиртовом растворе. *Нефтехимия*, 63(2), 211–219. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020053>.
27. Петров Л.В., Психа Б.Л., Спиринов М.Г. (2021). Идентификация фенолметилена в спиртово-водных растворах в присутствии пиридина и пероксида водорода. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 8, 1560–1567.
28. Петров Л.В., Соляников В.М. (2018). Катализированное хлоридом Cu(II) окисление двойной системы эпоксид стирола – анилин в полярном растворителе. *Хим. физика*, 37(12), 28–32. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>.

References:

1. Korn M., Gfrörer W., Filser J.G., & Kessler W. (1994). Styrene-7,8 oxide in blood of workers exposed to styrene. *Arch. Toxicol.*, 68(8), 524–527. <https://doi.org/10.1007/S002040050107>.
2. Jágr M., Mráz J., Linhart I., Stánský V., & Pospíšil M. (2007). Synthesis and Characterization of Styrene Oxide Adducts with Cysteine, Histidine, and Lysine in Human Globin. *Chem. Res. Toxicol.*, 20(10), 1442–1452. <https://doi.org/10.1021/tx700057t>.
3. Jacober S.P., & Hanzlik R.P. (1986). Carbon-13 and Oxygen-18 Kinetic Isotope Effects on Methanolysis of p-nitrostyrene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(7), 1594–1597. <https://doi.org/10.1021/ja00267a033>.
4. Parker R.E., & Isaacs N.S. (1959). Mechanisms of Epoxide Reactions. *Chem. Rev.*, 53(4), 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>.
5. Schneider Ch. (2006). Synthesis of 1,2-Difunctionalized Fine Chemicals through Catalytic, Enantioselective Ring-Opening Reactions of Epoxides. *Synthesis.*, 23, 3919–3944. <https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>.
6. Sabitha G., Satheesh Babu R., Rajkumar M., Srinivas Reddy Ch., & Yadav J.S. (2001). Highly regioselective ring opening of epoxides and aziridines using cerium (III) chloride. *Tetrahedron Lett.*, 42, 3955–3958. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0).
7. Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y., Huang G., Yu S.-H., & Jiang H.-L. (2014). MIL-101-SO<sub>3</sub>H: A Highly Efficient Brønsted Acid Catalyst for Heterogeneous Alcoholysis of Epoxides under Ambient Conditions. *Chem. A Eur. J.*, 20, 1–6. <https://doi.org/10.1002/chem.201404104>.
8. Denisov D.A., Novikov R.A., & Tomilov Y.V. (2021). Donor-acceptor bicyclopropyl configuration- fixed by an additional trimethylene bridge: synthesis and lewis acid-catalyzed tandem three – membered rings opening. *Russ Chem. Bull.*, 70(8), 1568–1574. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3253-9>.
9. Reddy L.R., Reddy M.A., Bhanumathi N., & Rao K.R. (2001). Cerium Chloride-catalysed cleavage of epoxides with aromatic amines. *Synthesis*, 6, 831–832. <https://doi.org/10.1055/S-2001-13414>.
10. Ollevier Th., & Lavie-Compin G. (2004). Bismuth triflate-catalyzed mild and efficient epoxide opening by aromatic amines under aqueous conditions. *Tetrahedron Lett.*, 45, 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.129>.

11. Zhang Y., Wang M., Li P., & Wang L. (2012). Iron-Promoted Tandem Reaction of Anilines with Styrene Oxides via C–C Cleavage for the Synthesis of Quinolines. *Org. Lett.*, 14(9), 2206–2209. <https://doi.org/10.1021/o1300391t>.
12. Weil T, Kotke M., Kleiner Ch.M., & Schreiner P.R. (2008). Bronsted Acid - Type Organocatalysis: Alcoholysis of Styrene Oxides. *Org. Lett.*, 10(8), 1513–516. <https://doi.org/10.1021/o1800149y>.
13. Tan N., Yin Sh., Li Y., Qiu R., Meng Z., Song X., Luo Sh., Au Ch.-T., & Wong W.-Y. (2011). Synthesis and structure of an air-stable organobismuth triflate complex and its use as a high-efficiency catalyst for the ring opening of epoxides in aqueous media with aromatic amines. *J. Organomet. Chem.*, 696(8), 1579–1583. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.12.035>.
14. Krylov A.V., Mokhammad A.K., Yegorova V.V., Borisova E.Ya., Borisova Y.Yu., & Flid V.R. (2012). Solvent effect on regioselectivity of epoxide ring opening in styrene oxide by O- and N-nucleophiles in neutral and basic media. *Russ. Chem. Bull.*, 61(6), 1128–1132. <https://doi.org/10.1007/S11172-012-0153-z>.
15. Kenji Miyamoto, Kou Okuro, & Hiromichi Ohta (2007). Substrate specificity and reaction mechanism of recombinant styrene oxide isomerase from pseudomonas putida S12. *Tetrahedron Lett.*, 48, 3255–3257. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.016>.
16. Morgan K.M., Ellis J.A., Lee J., Fulton A., Wilson S.L., Dupart P.S., & Dastoori R. (2013). Thermochemical studies of epoxides and related compounds. *J. Org. Chem.*, 78(2), 4303–4311. <https://doi.org/10.1021/jo40028671>.
17. Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu, & Yan Leng (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *The Royal Society of Chemistry*, 9, 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>.
18. Jixing Wang, Binqiang Xie, Huan Yang, Xiaorong Yu, Gaoschen Su, Zhu Meng, & Li Wang (2022). Epoxy coating with excellent anticorrosion and PH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127951. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127951>.
19. Zhijun Li, Yi He, Siming Yan, Hongjie Li, Jiao Chen, Chen Zhang, Changhua Li, Yang Zhao, Yi Fan, & Changhe Guo (2022). A novel silk fibroin-graphene oxide hybrid for reinforcing corrosion protection performance of waterborne epoxy coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 634, 127959. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127959>.
20. Yu Fang, Wang Xiang, & Zhang Zhao (2023). Research progress of nanofillers for epoxy anty-corrosion coatings. *Journal of Chinese Society for corrosion and protection*. 43, 220–230. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2022.087>.
21. Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., & Mukhametov R.R. (2021). Methods for chemical modification of epoxy oligomers (review). *Tr. VIAM Kompoz. Mater.*, 7(101), 73–85. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-7-73-85>.
22. Petrov L.V., & Solyanikov V.M. (1999). Acid-Catalyzed Transformation of Styrene Epoxide Accompanied by Oxidative C–C Bond Rupture. *Petrol. Chem.*, 39(2), 89–94.
23. Petrov L.V., & Solyanikov V.M. (2017). Trends in Oxidation and Buildup of Conversion Products of the Hydroquinone-Styrene Epoxide- p-Toluenesulfonic Acid Ternary System in a Polar Solution. *Petrol. Chem.*, 57(8), 734–738. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080114>.
24. Eastham A.M., & Darwent B. deB. (1951). The Chemistry of Ethylene Oxide. III. Reaction of Ethylene Oxide in Amine solution. *Can J. Chem.*, 29(7), 585–596. <https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v51-068>.
25. Eastham A.M. (1952). The Chemistry of Ethylene Oxide. Part IV. The Kinetics of The Reaction of Ethylene Oxide in Pyridine Solution of Hydrogen Halides. *J. Chem. Soc.* 1936–1945. <https://doi.org/10.1039/JR9520001936>.

26. Petrov L.V., Spirin M.G., & Solyanikov V.M. (2023). Oxidation of the Styrene Epoxide - Sulfuric Acid Binary System in an Alcohol Solution. *Petrol. Chem.*, 63(4), 421–427. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020053>.
27. Petrov L.V., Psikha B.L., & Spirin M.G. (2021). Identification of phenylmethylene in alcohol-water solutions in the presence of pyridine and hydrogen peroxide. *Russ Chem. Bull.*, 70(8), 1560-1567. <https://doi.org/10.1007/S11172-021-3252-X>.
28. Petrov L.V., & Solyanikov V.M. (2018). Copper(II) Chloride-Catalyzed Oxidation of a Styrene Oxide-Aniline Binary System in a Polar Solvent. *Russ. J. Phys. Chem. B.*, 12(6), 1003–1007. <https://doi.org/10.1134/S1990793118060179>.



## Technologies for elimination of chemical hazards

UDC: 544.5, 543.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27010

**Byproduct Analysis from Gamma Radiolysis of  
1,2,4-Trichlorobenzene in Benzene***Samir Karimov<sup>1</sup>✉, Elshad Abdullayev<sup>2</sup>, Muslum Gurbanov<sup>3</sup>*<sup>1</sup>French-Azerbaijani University under Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan, e-mail: [samir.karimov@ufaz.az](mailto:samir.karimov@ufaz.az)<sup>2</sup>Sumgait State University, Sumgait, Azerbaijan<sup>3</sup>Institute of Radiation Problems, Baku, Azerbaijan

Received: November 18, 2024; Revised: December 2, 2024; Accepted: December 2, 2024

**Abstract** – In this study, we investigated the degradation properties of trichlorobenzene (TCB) as a model compound for hexachlorobenzene (HCB), utilizing benzene as the solvent, with the purpose of understanding the efficiency and pathways of gamma radiolysis in the remediation of persistent organic pollutants (POPs). Gamma radiation from a <sup>60</sup>Co source was employed, and mainly qualitative changes in the sample solutions were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Our findings demonstrate a 99,1% conversion of TCB, resulting in the formation of various less chlorinated benzenes (CBs) and other chlorinated and non-chlorinated organic compounds. Specifically, 39 distinct compounds were identified in the TCB + benzene system based on their mass spectra. By-products such as, 3,5-dichlorobiphenyl, 4,4'-dichloro-1,1'-biphenyl, and 3,4-dichloro-1,1'-biphenyl (PCBs) exhibit significant carcinogenic hazards. These findings underscore the potential health risks associated with the radiolytic degradation process of POPs in benzene. The G value for TCB degradation in benzene exhibits 5,47 molecules/100 eV at an absorbed dose of 3,0 kGy. However, the G value subsequently declines to 0,19 molecules/100 eV with higher doses, a trend that reflects not only the saturation of the reactive species' capacity but also the diminishing concentration of TCB, limiting further degradation despite increased radiation exposure.

*Keywords:* trichlorobenzene, dechlorination, gamma radiolysis, chlorinated benzenes, POPs.

## Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК: 544.5, 543.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27010

**Анализ побочных продуктов гамма-радиолиза  
1,2,4-трихлорбензола в бензоле***Самир Каримов<sup>1</sup>, Эльшад Абдуллаев<sup>2</sup>, Муслим Гурбанов<sup>3</sup>*<sup>1</sup>Французско-азербайджанский университет при Азербайджанском государственном университете нефти и промышленности, Баку, Азербайджан, e-mail: [samir.karimov@ufaz.az](mailto:samir.karimov@ufaz.az)<sup>2</sup>Сумгаитский государственный университет, Сумгаит, Азербайджан<sup>3</sup>Институт радиационных проблем, Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 18.11.2024 г.; после доработки: 2.11.2024 г.; принята в печать: 2. 2024 г.

Аннотация – В этой работе исследовалась деградация трихлорбензола (ТХБ) как модельного соединения для гексахлорбензола (ГХБ), с использованием бензола в качестве растворителя, с целью понимания эффективности гамма-радиолиза при очистке от стойких органических загрязнителей (СОЗ). Использовалось гамма-излучение от источника  $^{60}\text{Co}$ . Качественные изменения в растворах образцов анализировались с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Наши результаты демонстрируют 99,1%-ную конверсию ТХБ, что приводит к образованию различных менее хлорированных бензолов (ХБ) и других хлорированных и нехлорированных органических соединений. В частности, в системе ТХБ + бензол на основе их масс-спектров было идентифицировано 39 различных соединений. Побочные продукты, такие как 3,5-дихлорбифенил, 4,4'-дихлор-1,1'-бифенил и 3,4-дихлор-1,1'-бифенил (ПХБ), проявляют значительную канцерогенную опасность. Эти результаты подчеркивают потенциальные риски для здоровья, связанные с процессом радиолитической деградации СОЗ в бензоле. Значение  $G$  для деградации ТХБ в бензоле показывает 5,47 молекул/100 эВ при поглощенной дозе 3,0 кГр. Однако значение  $G$  впоследствии снижается до 0,19 молекул/100 эВ при более высоких дозах, тенденция, которая отражает не только насыщение емкости реагирующих веществ, но и уменьшение концентрации ТХБ, что ограничивает дальнейшую деградацию, несмотря на возросшее воздействие радиации.

Ключевые слова: трихлорбензол, дехлорирование, гамма-радиолиз, хлорированные бензолы, СОЗ.

---

## INTRODUCTION

Chlorinated organic compounds are a group of toxic chemicals widely utilized in various industries and agriculture [1]. HCB, a well-known member of these compounds, is recognized as a POP under the Stockholm Convention. Due to its hazardous nature, HCB use in agriculture has been prohibited [2]. However, HCB can still be generated as a byproduct during the manufacture of other chlorinated compounds [3]. Analyses of surface waters and soils globally reveal the presence of chlorinated pesticides at varying concentrations, raising concerns about their persistence in the environment [4]. By considering their long-term persistence in the environment, potential for bioaccumulation, and severe health risks, including carcinogenicity and endocrine disruption the degradation of POPs is crucial. Effective degradation of POPs not only mitigates environmental and health risks but would also reduce economic burdens associated with pollution cleanup and healthcare costs.

To remove these compounds from environment, various physical-chemical methods have been employed, including incineration, phytoremediation, ozone-based processes, microbial degradation, electrochemical and electrocatalytic degradation, photochemical and photocatalytic degradation, and catalysis [5–15]. While these methods are effective to some extent, they have drawbacks. Incineration can release more toxic compounds or gases, such as dioxins and furans, into the atmosphere, posing additional health and environmental risks [16]. Phytoremediation, while environmentally friendly, is often slow and limited by the bioavailability of pollutants and may be ineffective for highly contaminated sites and certain POPs [17]. Ozone-based processes can be costly and require careful control to prevent the formation of harmful by-products like bromates and aldehydes [18]. Microbial degradation can be

slow and is often hindered by the presence of other toxic compounds, with its effectiveness dependent on specific environmental conditions [19]. Electrochemical and electrocatalytic degradation methods can be energy-intensive and may require expensive electrodes and catalysts, with a risk of generating secondary pollutants [20]. Photochemical and photocatalytic degradation processes often require UV light or other sources of radiation, which can be costly and energy-intensive, with efficiency limited by natural sunlight and potential formation of harmful intermediates [21]. Catalytic processes, while effective in breaking down POPs, can be expensive due to the cost of catalysts, which may become deactivated over time and require regeneration or replacement [22]. These drawbacks highlight the need for developing more efficient, cost-effective, and environmentally friendly methods for the remediation of POPs.

Ionizing radiation presents a promising alternative for the destruction of toxic compounds by breaking down their molecular structure. Several studies have investigated the use of radiation for environmental treatment, highlighting its advantages such as a single-step process, applicability without specific conditions, and the absence of required additives or catalysts [22–26].

The current study focuses on the full conversion pathway of TCB in benzene under gamma radiation. Benzene was selected due to its non-polar nature and ability to dissolve TCB, facilitating a homogeneous distribution and enhancing interaction with gamma radiation. Additionally, benzene's common use in industrial applications makes these findings relevant for practical remediation efforts.

In our previous study, we examined the radiolytic degradation of TCB in some organic solvents, including benzene using gamma radiation [26]. We investigated the kinetic properties of TCB dechlorination and identified primary degradation pathways. The results demonstrated that methanol facilitated efficient TCB degradation with minimal harmful by-products. In contrast, benzene led to a broader range of by-products, including hazardous PCBs.

Building on these findings, the current study provides a more detailed analysis of the by-products formed during the gamma radiolysis of TCB in benzene. While the initial research identified the presence of toxic by-products, this study aims to fill the gap by extensively characterizing the degradation products and evaluating their potential environmental and health impacts. This wider analysis is crucial for several reasons:

- Understanding the full spectrum of by-products and their toxicity is essential for assessing the environmental safety of using gamma radiolysis for POPs degradation in benzene.
- Detailed toxicity profiles will aid in compliance with environmental regulations and guidelines, ensuring that the degradation process does not inadvertently create new environmental hazards.
- By identifying the most hazardous by-products, we can optimize the radiolysis process to minimize their formation, potentially by modifying reaction conditions or exploring alternative solvents.

Overall, this study aims to enhance our understanding of the gamma radiolysis of TCB in benzene, providing valuable insights for the development of safer and

more effective POPs remediation strategies. The findings underscore the potential of gamma radiolysis as a promising method for the remediation of POPs, highlighting the importance of solvent selection to ensure safe and effective treatment. The evaluation provided in this study aims to inform better practices and guidelines for the safe and effective remediation of POPs through gamma radiolysis.

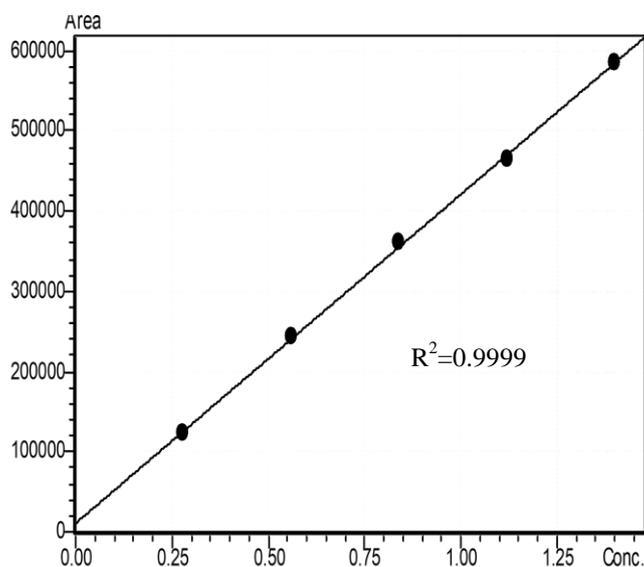
### EXPERIMENTAL

The methodologies employed in this study are based on and extend the approaches utilized in the previous research on the radiolytic degradation of TCB [26].

**Materials.** 1,2,4-TCB with a purity greater than 99% was procured from MERCK. Gradient-grade benzene was obtained from LiChrosolv. Standard solutions containing 1,4 g/L of TCB were prepared for apparatus calibration and  $\gamma$ -irradiation.

**Irradiation Procedure.** Samples of TCB and benzene mixtures were prepared and placed in 2 mL glass bottles with Teflon screw caps. Irradiation was carried out at atmospheric pressure and normal temperature using the MRX- $\gamma$ -25 apparatus equipped with a  $^{60}\text{Co}$  source. The dose rate was determined using Fricke dosimetry, which utilizes ferrous sulfate, and was measured to be 1,67 Gy/s. Samples were irradiated at doses ranging from 0 to 457 kGy, corresponding to an irradiation timespan from 0 seconds to approximately 75,85 hours. Fifteen samples were prepared for irradiation, each exposed to specific doses in 0-457,0 kGy. Each experiment was conducted three times to ensure reproducibility.

**GC-MS Analysis.** The analysis of irradiated samples was performed using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) with a Shimadzu QP2010 SE GC-MS. Molecules were separated on an Rxi-5ms low-polarity phase, diphenyl dimethyl polysiloxane capillary column (30 m  $\times$  0,25 mm I.D., 0,25  $\mu\text{m}$  film thickness). A temperature gradient was applied, starting at 40°C (held for 2 minutes) and increasing to 250°C (held for 2 minutes) at a rate of 10°C per minute. Helium served as the mobile phase at a flow rate of 1 mL/min. Injection was carried out using a split/splitless injector maintained at 280°C in split mode with a split ratio of 20:1.

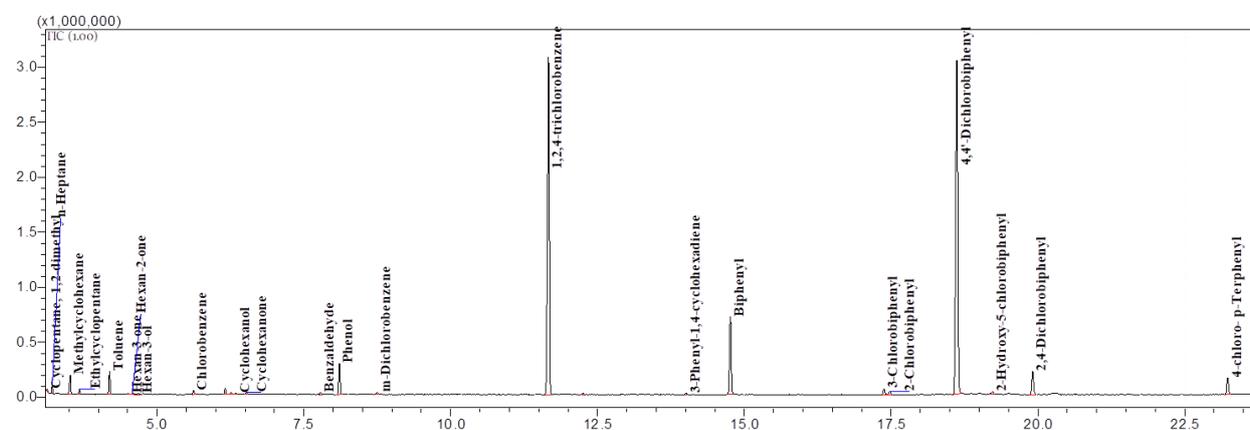


**Fig. 1.** Calibration curve for TCB quantification: Area of the peak =  $f([\text{TCB}])$

Qualitative detection and quantification were performed using electronic ionization mass spectrometry (single quadrupole) in full scan and Single Ion Monitoring (SIM) modes. The calibration curve for TCB quantification was plotted as the area of the peak versus the concentration of TCB ([TCB]). The selected masses for SIM were: 74 m/z, 109 m/z, and 145 m/z for TCB. The source and transfer line temperatures were set at 210°C and 280°C, respectively. Separation of TCB, along with its chlorinated and non-chlorinated radiolysis products, was achieved within 27 minutes.

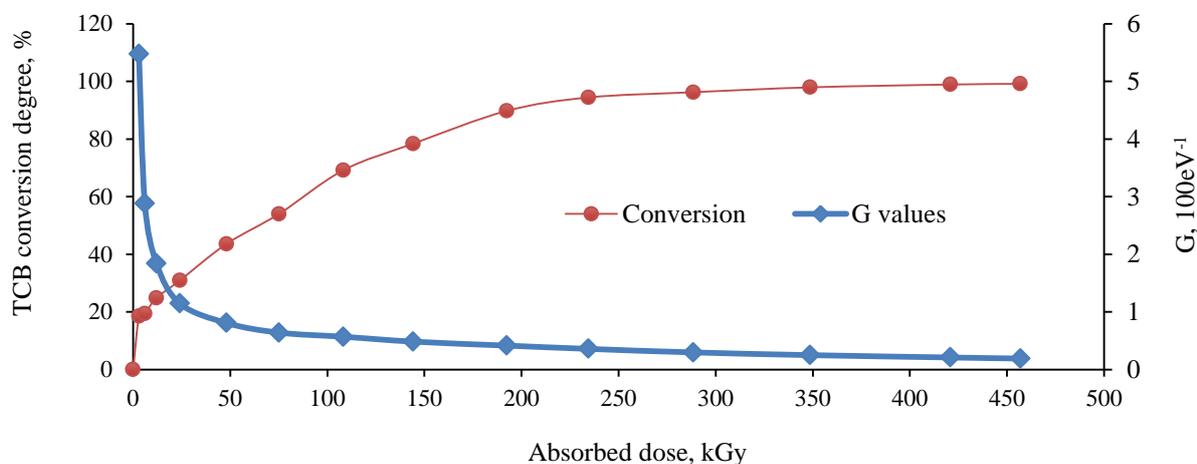
## RESULTS AND DISCUSSION

The byproduct diversity of gamma radiolysis of TCB in benzene is extensive. A range of compounds, from small molecules to large polycyclic compounds such as benzene and terphenyls, have been identified using GC-MS. The chromatogram of irradiated TCB in benzene at only 48,0 kGy, shown in Fig. 2, demonstrates the successful separation on the adsorbent phase in the column.



**Fig. 2.** The chromatogram of gamma irradiate sample of TCB + benzene at 48 kGy.

As shown in Fig. 3, 99,1% of TCB conversion has been achieved at 457,0 kGy dose, and the radiation chemical yield at 0 – 457,0 kGy, changes from 5,47 to 0,19 molecule 100 eV<sup>-1</sup>.



**Fig. 3.** The dependence of TCB degradation degree and G value of TCB degradation on absorbed dose.

As the absorbed dose increases at the beginning, the radiation chemical yield shows high value, reflecting an increase in the concentration of reactive species generated within the benzene medium [27]. These reactive species, produced by the interaction of ionizing radiation with benzene, significantly enhance the TCB degradation rate. 5,47 molecule 100 eV<sup>-1</sup> at 3,0 kGy occurs due to the initial high concentration of TCB. However, as the dose continues to increase, there is a notable decrease in the G values, dropping to 2,89 at 6,0 kGy and progressively declining to 0,19 molecule 100 eV<sup>-1</sup> at 457,0 kGy. This trend suggests that although higher doses continue to produce reactive species, the rate of TCB degradation does not increase proportionally. Beyond a certain point, the efficiency of degradation decreases, likely due to the depletion of available TCB, the potential recombination of reactive species, or the stabilization of intermediate products.

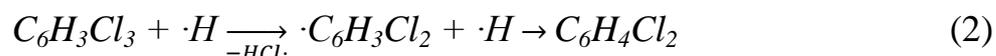
### *Predicted reaction mechanisms*

The identified product molecules from the radiolysis of TCB in benzene can be classified into nine groups as in Fig. 4: *derivatives of cyclohexane; mononuclear aromatic derivatives; aliphatic hydrocarbons; oxygenated derivatives; chlorinated aliphatic derivatives; chlorinated terphenyls; polycyclic aromatic hydrocarbons; chlorinated CBs and polychlorinated aromatic compounds*. Among these, CBs are particularly important as they are byproducts of TCB's dechlorination. However, the formation of other potentially more toxic radiolysis products also necessitates further study to fully understand their implications.

It is predicted that, the first interaction goes on the solvent molecule to form active species in the solution. Benzene molecules separate into 2 radicals under gamma rays in the first steps of irradiation as shown in the reaction (1) [26, 27, 28]:



It is expected that, hydrogen radicals attack to TCB molecules to form the chlorinated radical as intermediate species then dichlorobenzene (DCB) (compound number 12, Fig. 4) by elimination of  $\cdot Cl$  radicals in reaction (2) [29]:



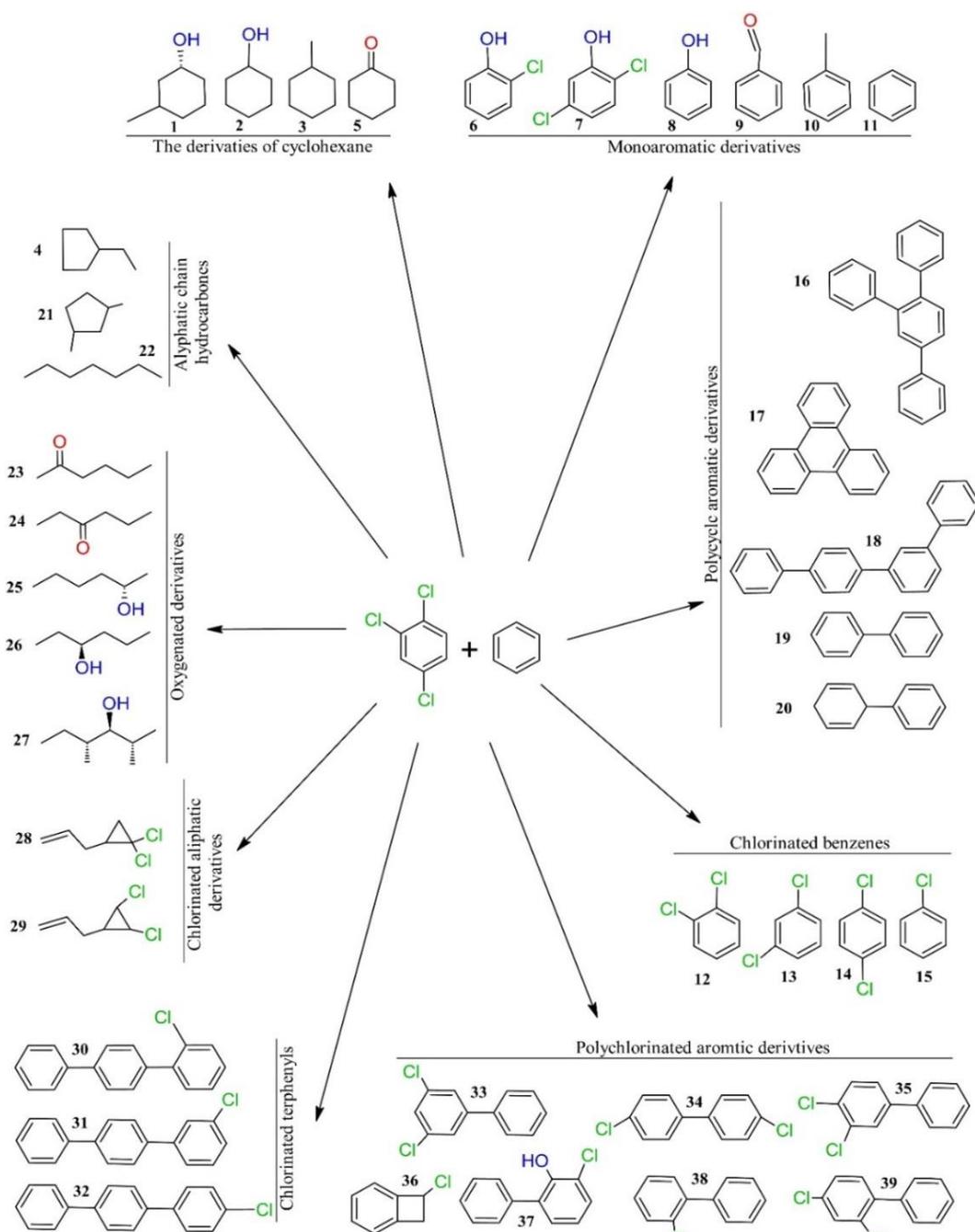
With continuation of this trend as in reaction (3), the compounds number 13–15 (Fig. 4), molecules of DCB dechlorinate into monochlorobenzene (MCB) and finally to benzene:



These sequential reactions show stepwise dechlorination of TCB happens under gamma rays in benzene medium. The formation of other materials, especially toxic compounds decreases the interest of the use of benzene for chlorinated organic pesticide degradation in it.

Oxygenated derivatives including hydroxyl,  $-OH$  and carbonyl,  $=CO$  groups containing compounds in Fig. 4, could be formed due to the presence of dissolved oxygen in TCB + benzene solution. Oxidative characteristics of oxygen in the samples causes oxidation of TCB and benzene molecules and their degradation

products such as cyclohexane derivatives of 3-ethylcyclohexanol, cyclohexanol, cyclohexanone.



**Fig. 4.** The main product groups of gamma radiolysis of TCB + benzene identified in GC-MS in 0-457 kGy irradiated samples.

Monoaromatic derivatives including compounds number 6–7 and 8–10 in form from the dehalogenation product of TCB and the benzene respectively. The oxidation and reduction products 4 and 21–29 (Fig. 4) are the destruction products of aromatic rings, proofs that gamma rays are able to destruct strong cyclic compounds, such as benzene [30].

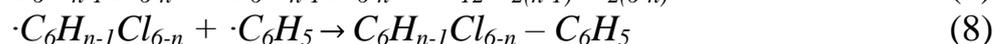
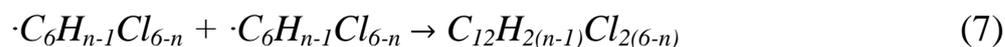
Polycyclic aromatic derivatives numbered 16, 18–19 (Fig. 4) are the products of the addition of  $\cdot C_6H_5$  radicals with different combinations to form biphenyl (4) and isomers of tetracene (5) molecules [28]:



The isomer compounds 30–32 (Fig. 4), chlorinated terphenyls are predicted to be formed with the reaction (6) between  $C_{12}H_{10}$  and MCB:



PCB congeners 33–39, are the products of chlorinated phenyl radicals (7) and phenyl radicals with chlorinated phenyl radicals (8):



### ***Toxicology and Environmental Implications of By-products***

The findings from this research on the gamma radiolysis of TCB in benzene illustrate the complexities and environmental considerations of using radiation to degrade POPs. Although 99.1% conversion of TCB in benzene showcases the efficacy of gamma radiolysis, it also highlights critical environmental trade-offs.

Our results demonstrated that while TCB is about fully degraded in benzene, the process produces a wide spectrum of by-products, including both chlorinated and non-chlorinated organic compounds as shown in Table 1. The formation of PCBs and chlorinated terphenyls as degradation by-products is particularly concerning.

These compounds are known for their persistence and bioaccumulation potential, and their presence during the degradation process poses significant environmental and health risks, potentially undermining the benefits of TCB removal.

Of particular concern are the PCB by-products identified as carcinogenic (Group 1) by the International Agency for Research on Cancer [31]. Many of the compounds summarized in Table 1 are known irritants, which can cause skin and eye irritation. Highly toxic and corrosive substances such as 2-chlorophenol and 2,5-dichlorophenol also emerged as by-products. The presence of these compounds highlights the potential acute and chronic health effects associated with exposure, including respiratory issues, skin burns, and systemic toxicity.

Our analysis of the chemical reactions occurring during the radiolysis process revealed intricate pathways involving the initial generation of reactive species from benzene. These species engage in a series of dechlorination reactions, effectively breaking down TCB but also leading to the formation of various other chemical entities mentioned above.

The environmental implications of these findings are significant. POPs identified in this study can bioaccumulate in the food chain, leading to long-term ecological and health impacts [32]. Furthermore, the considerable toxicity and carcinogenic potential of PCBs, as classified under the Stockholm Convention on POPs, emphasize the importance of carefully optimizing the conditions under which gamma radiolysis is conducted.

To mitigate these risks, it is essential to refine the conditions of gamma radiolysis to minimize the production of hazardous by-products. This includes selecting the most suitable solvents and adjusting treatment parameters such as dose

rate and irradiation time. Additionally, continuous monitoring and comprehensive risk assessments are vital to ensure that the degradation process does not inadvertently create new environmental hazards.

**Table 1.** Toxic background of gamma radiolysis products of TCB + benzene identified in 0–457 kGy

No	Name of the compound	CAS number	Maximum m/z in mass spectrum	Toxicity profile	Reference
1	3-Methylcyclohexanol	591-23-1	114	Harmful if inhaled	33
2	Cyclohexanol	108-93-0	82	Harmful if inhaled, Irritant	34
3	Methylcyclohexane	108-87-2	98	Irritant	35
4	Ethyl cyclopentane	1678-91-7	98	Not Classified (Limited data)	36
5	Cyclohexanone	108-94-1	83	Irritant, harmful if inhaled	37
6	2-Chlorophenol	95-57-8	128	Inhalation Toxicity	38
7	2,5-Dichlorophenol	583-78-8	162	Toxic, irritant	39
8	Phenol	108-95-2	94	Highly toxic	40
9	Benzaldehyde	100-52-7	106	Harmful if swallowed, irritant	41
10	Toluene	108-88-3	91	Toxic	42
11	Benzene <sup>1</sup>	71-43-2	78	-	-
12	1,2-DCB	95-50-1	146	Harmful if swallowed, irritant	43
13	1,3-DCB	541-73-1	146	Harmful if swallowed, irritant	44
14	1,4-DCB	106-46-7	146	Possible carcinogen (Group 2B)	45
15	MCB	108-90-7	112	Harmful if inhaled, irritant	46
16	1,2,4-Triphenylbenzene	1165-53-3	228	Not Classified (Limited data)	47
17	Triphenylene	217-59-4	228	Not Classified (Limited data)	48
18	1,1':3',1":4",1"'-Quaterphenyl	1165-57-7	306	Not Classified (Limited data)	-
19	1,1'-Biphenyl	92-52-4	154	Irritant	49
20	3-Phenyl-1,4-cyclohexadiene	4794-05-2	156	Not Classified (Limited data)	-
21	1,3-dimethylcyclopentane	2453-00-1	98	Irritant	50
22	n-Heptane	142-82-5	100	Irritant	51
23	Hexan-2-one	591-78-6	100	Harmful if swallowed, irritant	52
24	Hexan-3-one	589-38-8	100	Harmful if swallowed, irritant	53
25	Hexan-2-ol	626-93-7	102	Harmful if swallowed, irritant	54
26	Hexan-3-ol	623-37-0	102	Harmful if swallowed, irritant	55

<sup>1</sup> Benzene, being the solvent in the reaction mixture, has not been qualitatively analyzed as a product of the dechlorination of TCB in benzene. It is assumed to remain unchanged in quantity during the gamma irradiation process due to its role as the solvent.

Continuation of table 1					
27	2,4-Dimethyl-3-hexanol	13432-25-2	130	Not Classified (Limited data)	56
28	1,1-dichloro-2-propenylcyclopropane	17725-76-7	150	Not Classified (Limited data)	-
29	1,2-dichloro-3-propenyl cyclopropane	-	150	Not Classified (Limited data)	-
30	2-chloro-p-Terphenyl	21711-49-9	264	Not Classified (Limited data)	-
31	3-chloro-p-Terphenyl	1762-86-3	264	Not Classified (Limited data)	-
32	4-chloro-p-Terphenyl	1762-83-0	264	Not Classified (Limited data)	57
33	3,5-Dichlorobiphenyl	34883-41-5	222	Carcinogenicity Group 1	58
34	4,4'-dichloro-1,1'-Biphenyl	2050-68-2	222	Carcinogenicity Group 1	59
35	3,4-dichloro-1,1'-Biphenyl	2974-92-7	222	Carcinogenicity Group 1	59
36	7-chlorobicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	61599-88-0	138	Not Classified (Limited data)	-
37	3-chloro-2-ol-1,1'-Biphenyl	85-97-2	204	Carcinogenicity Group 1	59
38	2-chloro-1,1'-Biphenyl	2051-60-7	188	Carcinogenicity Group 1	59
39	2,4-dichloro-1,1'-Biphenyl	33284-50-3	222	Carcinogenicity Group 1	59

### CONCLUSIONS

This study investigated the degradation of TCB using gamma irradiation in benzene, demonstrating 99.1% conversion of TCB into various less chlorinated and non-chlorinated organic compounds. However, the process also resulted in the formation of hazardous by-products such as PCBs and chlorinated terphenyls. These findings highlight the significant environmental and health risks associated with using benzene as a solvent for the degradation of POPs through gamma radiolysis. Given the persistent and bioaccumulative nature of PCBs and their adverse health impacts, benzene is not recommended as a solvent for this purpose.

The study emphasizes the critical need for selecting appropriate solvents to prevent the formation of secondary toxic pollutants during the degradation of chlorinated organic compounds.

#### References:

1. Olutona, G. O., Olatunji, S. O., & Obisanya, J. F. (2016). Downstream assessment of chlorinated organic compounds in the bed-sediment of Aiba Stream, Iwo, South-Western, Nigeria. *SpringerPlus*, 5(1). <https://doi.org/10.1186/s40064-016-1664-0>.
2. Wang, Z., Adu-Kumi, S., Diamond, M. L., Guardans, R., Harner, T., Harte, A., Kajiwara, N., Klánová, J., Liu, J., Moreira, E. G., Muir, D. C. G., Suzuki, N., Pinas, V., Seppälä, T., Weber, R., & Yuan, B. (2022). Enhancing scientific support for the Stockholm Convention's implementation: An analysis of policy needs for scientific evidence. *Environmental Science & Technology*, 56(5), 2936–2949. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06120>.
3. Reed, L., Buchner, V., & Tchounwou, P. B. (2007). Environmental Toxicology and Health Effects Associated with Hexachlorobenzene Exposure. *Reviews on Environmental Health*, 22(3). <https://doi.org/10.1515/reveh.2007.22.3.213>.
4. Pathak, V. M., Verma, V. K., Rawat, B. S., Kaur, B., Babu, N., Sharma, A., Dewali, S., Yadav, M., Kumari, R., Singh, S., Mohapatra, A., Pandey, V., Rana, N., & Cunill, J. M. (2022). Current status of pesticide effects on environment, human health and it's eco-friendly

- management as bioremediation: A comprehensive review. *Frontiers in Microbiology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.962619>.
5. Li, C., Yang, L., Liu, X., Yang, Y., Qin, L., Li, D., & Liu, G. (2021). Bridging the Energy Benefit and POPs Emission Risk from Waste Incineration. *The Innovation*, 2(1), 100075. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2020.100075>.
  6. Malik, B., Pirzadah, T. B., & Hakeem, K. R. (2022). Phytoremediation of persistent organic pollutants (POPs). In *Elsevier eBooks* (pp. 415–436). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-89874-4.00010-8>.
  7. Hussain, M., Mahtab, M. S., & Farooqi, I. H. (2020). The applications of ozone-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Advances in Environmental Research*, 9(3), 191–214. <https://doi.org/10.12989/aer.2020.9.3.191>.
  8. Takagi, K. (2020). Study on the biodegradation of persistent organic pollutants (POPs). *Nippon Nōyaku Gakkaishi*, 45(2), 119–123. <https://doi.org/10.1584/jpestics.j19-06>.
  9. Zhu, K., Zhu, H., Feng, S., Fu, J., Guo, D., Sun, Q., Huang, L., & Hao, X. (2019). Electrochemical degradation of chemical wastewater by anodic oxidation process. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 371(3), 032018. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/371/3/032018>.
  10. Ansari, A., & Nematollahi, D. (2020). Convergent paired electrocatalytic degradation of p-dinitrobenzene by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/β-PbO<sub>2</sub> anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 261, 118226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118226>.
  11. Almirall, X. O., Yagüe, N. S., Gonzalez-Olmos, R., & Díaz-Ferrero, J. (2022). Photochemical degradation of persistent organic pollutants (PCDD/FS, PCBS, PBDES, DDTs and HCB) in hexane and fish oil. *Chemosphere*, 301, 134587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134587>.
  12. Nguyen, V., Smith, S. M., Wantala, K., & Kajitvichyanukul, P. (2020). Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8309–8337. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.028>.
  13. Yang, R., Wang, Z., Guo, J., Qi, J., Liu, S., Zhu, H., Li, B., & Liu, Z. (2024). Catalytic degradation of antibiotic sludge to produce formic acid by acidified red mud. *Environmental Research*, 245, 117970. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117970>.
  14. Tait, P. W., Brew, J., Che, A., Costanzo, A., Danyluk, A., Davis, M., Khalaf, A., McMahon, K., Watson, A., Rowcliff, K., & Bowles, D. (2020). The health impacts of waste incineration: a systematic review. *Australian and New Zealand Journal of Public Health*, 44(1), 40–48. <https://doi.org/10.1111/1753-6405.12939>.
  15. M, D., A, S., N, S., & A, J. (2002). Biotechnology and bioremediation: successes and limitations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(2–3), 143–152. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1024-6>.
  16. Mukherjee, A., Debnath, B., & Ghosh, S. K. (2016). A Review on Technologies of Removal of Dioxins and Furans from Incinerator Flue Gas. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 528–540. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.037>
  17. Paz-Alberto, A. M., & Sigua, G. C. (2013). Phytoremediation: a green technology to remove environmental pollutants. *American Journal of Climate Change*, 02(01), 71–86. <https://doi.org/10.4236/ajcc.2013.21008>.
  18. Morrison, C. M., Hogard, S., Pearce, R., Mohan, A., Pisarenko, A. N., Dickenson, E. R. V., Von Gunten, U., & Wert, E. C. (2023). Critical Review on Bromate Formation during Ozonation and Control Options for Its Minimization. *Environmental Science & Technology*, 57(47), 18393–18409. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00538>.
  19. Gaur, N., Narasimhulu, K., & Y, P. (2018). Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1602–1631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.076>.

20. Martínez-Huitile, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2023). A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 328, 122430. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122430>.
21. Al-Nuaim, M. A., Alwasiti, A. A., & Shnain, Z. Y. (2022). The photocatalytic process in the treatment of polluted water. *Chemical Papers/Chemické Zvesti*, 77(2), 677–701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>.
22. Gaur, N., Dutta, D., Singh, A., Dubey, R., & Kamboj, D. V. (2022). Recent advances in the elimination of persistent organic pollutants by photocatalysis. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.872514>.
23. Karimov, S., Abdullayev, E., Gurbanov, M., Gasimzada, L., & Feyziyeva, S. (2024b). Gamma Irradiation-Induced Degradation of hexachlorobenzene in methanol: Kinetics, mechanism and Dehalogenation Pathway. *Radiation Physics and Chemistry*, 112288. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112288>.
24. Jiménez-Becerril, J., Moreno-López, A., & Jiménez-Reyes, M. (2016). Radiocatalytic degradation of dissolved organic compounds in wastewater. *Nukleonika*, 61(4), 473–476. <https://doi.org/10.1515/nuka-2016-0077>.
25. Hina, H., Nafees, M., & Ahmad, T. (2021). Treatment of industrial wastewater with gamma irradiation for removal of organic load in terms of biological and chemical oxygen demand. *Heliyon*, 7(2), e05972. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05972>.
26. Karimov, S., Abdullayev, E., Millet, M., & Gurbanov, M. (2024). Radiolytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) in some organic solvents by gamma rays: The kinetic properties of complete dechlorination of TCB and its pathway. *Heliyon*, 10(10), e31547. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31547>.
27. Laverne, J., & Araos. (1999). Radical production in the radiolysis of liquid benzene. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(5–6), 525–528. [https://doi.org/10.1016/s0969-806x\(99\)00239-x](https://doi.org/10.1016/s0969-806x(99)00239-x).
28. Laverne, J. A., & Araos, M. S. (2002). Heavy ion radiolysis of liquid benzene. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 106(46), 11408–11413. <https://doi.org/10.1021/jp021401z>.
29. Taghipour, F., & Evans, G. J. (1997). Radiolytic dechlorination of chlorinated organics. *Radiation Physics and Chemistry*, 49(2), 257–264. [https://doi.org/10.1016/s0969-806x\(96\)00065-5](https://doi.org/10.1016/s0969-806x(96)00065-5).
30. Alkhuraji, T. S., Boukari, S. O., & Alfadhl, F. S. (2017). Gamma irradiation-induced complete degradation and mineralization of phenol in aqueous solution: Effects of reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 328, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.004>.
31. International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. (2012). Vol. 100 F. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Chemical-Agents-And-Related-Occupations-2012>. (accessed 01.11.2024).
32. Islam, R., Kumar, S., Karmoker, J., Kamruzzaman, M., Rahman, M. A., Biswas, N., Tran, T. K. A., & Rahman, M. M. (2018). Bioaccumulation and adverse effects of persistent organic pollutants (POPs) on ecosystems and human exposure: A review study on Bangladesh perspectives. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 115–131. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.08.002>.
33. Safety Data Sheet of 3-Methylcyclohexanol. (n.d.). <https://www.chemicalbook.com/msds/3-methylcyclohexanol.pdf>. (accessed 01.11.2024).
34. Safety Data Sheet of Cyclohexanol. (n.d.). <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC147680025&countryCode=US&language=en>. (accessed 02.11.2024).
35. Safety Data Sheet of Methylcyclohexane. (n.d.). <https://www.carlroth.com/medias/SDB-9913-IE-EN.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMjYyNjI8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oNTcvaDnmLzg5NjQ5ODM3ODM0>







## Решение экологических проблем накопления твердых бытовых отходов переработкой золы, образующейся при их сжигании. Обзор

*Р. А. Исмаилова<sup>1</sup>✉, Э. Н. Алиев<sup>1</sup>, С. А. Герайбейли<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия»  
Баку, Азербайджан, e-mail: [ruqiyya.ismailova@mail.ru](mailto:ruqiyya.ismailova@mail.ru)

<sup>2</sup>Азербайджанский Государственный университет Нефти и Промышленности  
Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 11.10.2024 г. после доработки: 15.11.2024 г. принята в печать: 26.11.2024 г.

**Аннотация** – В условиях стремительного роста объемов твердых бытовых отходов (ТБО) и связанных с этим серьезных экологических проблем, становится очевидной необходимость совершенствования системы управления отходами, которая является одной из наиболее значимых проблем, стоящих перед человечеством в настоящее время. Предложенная статья представляет собой аналитический обзор, посвященный снижению негативного воздействия на окружающую среду от накопления ТБО посредством вовлечения золы сжигания ТБО в производство строительных материалов. С точки зрения экологической оценки качества получаемого продукта, уделено особое внимание вопросу подготовки летучей золы (золы-уноса) предварительной очисткой от присутствующих в ней хлоридов, диоксинов, тяжелых металлов. Показано влияние параметров процесса на эффективность детоксикации золы. Помимо способов отдельного извлечения перечисленных вредных компонентов представлен комбинированный способ восстановления растворимых солей летучей золы, удаления тяжелых металлов и снижения диффузии диоксинов. Представлены технологии, иллюстрирующие возможность использования подготовленной золы-уноса и кубовой золы сжигания ТБО для использования ее в строительных материалах.

**Ключевые слова:** твердые бытовые отходы, зола сжигания ТБО, летучая зола, вторичная переработка, строительные материалы.

---

### Utilization and biodegradation of wastes

## Solving environmental problems of solid municipal waste accumulation by recycling ash generated during their combustion – a review

*Rugiya A. Ismailova<sup>1</sup>✉, Elshan N. Aliyev<sup>1</sup>, and Samira A. Garaybeyli<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Scientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: [ruqiyya.ismailova@mail.ru](mailto:ruqiyya.ismailova@mail.ru)

<sup>2</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan

Received: October 11, 2024; Revised: November 15, 2024 Accepted: November 26, 2024

**Abstract** – The rapidly growing amount of solid waste and the accompanying serious environmental problems require improvement of the waste management system, which is one of the main problems that humanity currently faces. The proposed article is an analytical review devoted to reducing the negative impact on the environment during solid waste disposal by involving solid waste incineration ash in the production of building materials. From the standpoint of environmental assessment of the quality of the resulting product, attention is paid to the issue of preparing fly ash by preliminary cleaning it from chlorides, dioxins, and heavy metals. The correlation of process parameters affecting the efficiency of ash detoxification is shown. In addition to the methods of separate extraction of the listed harmful components, a combined method for restoring soluble salts of fly ash, removing heavy metals and reducing dioxin diffusion is presented. Technologies are presented that illustrate the interest in using prepared fly ash and vat ash from solid waste incineration for recycling into building materials.

*Keywords:* municipal solid waste (MSW), MSW incineration ash, recycling, building materials

---

## ВВЕДЕНИЕ

Мировое сообщество обеспокоено негативным воздействием промышленных отходов не только на природные ресурсы, но и на биосферу. Усовершенствование технологий, направленных на рациональное использование природных ресурсов не всегда обеспечивает безотходное производство.

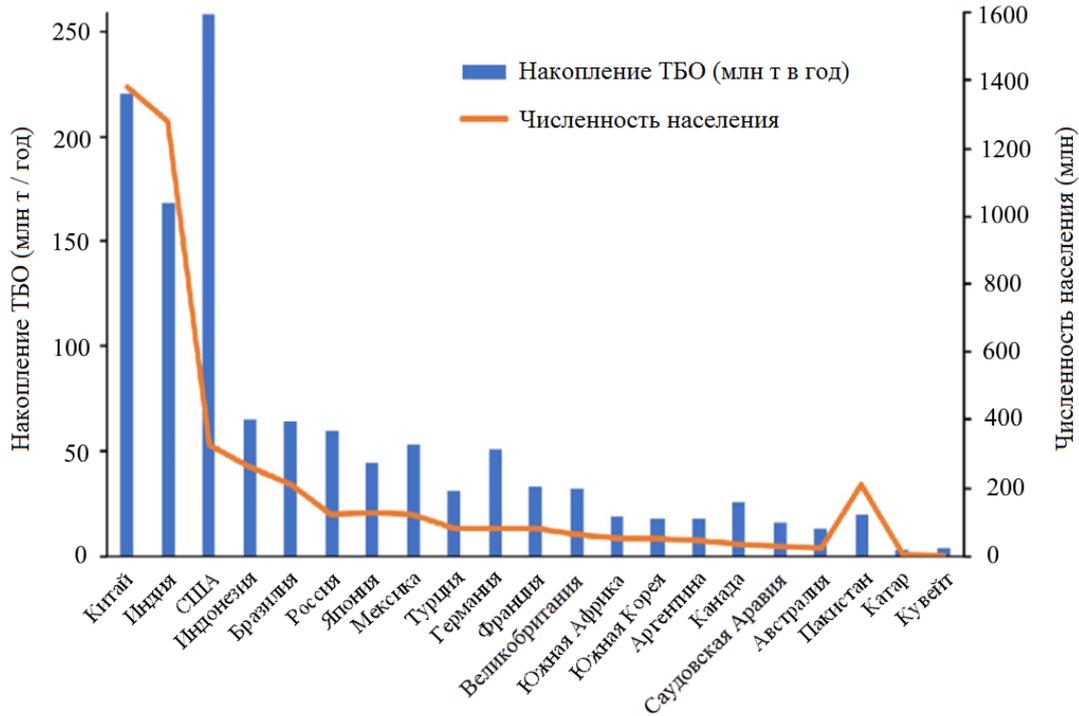
Помимо промышленных отходов серьезную экологическую проблему связывают с накоплением твердых бытовых отходов (ТБО), особенно в крупных мегаполисах. Мировой объем образующихся в городах ТБО за 2016 г. составил около 2,1 миллиарда тонн, тогда как, согласно прогнозу Всемирного банка, к 2050 году ожидается увеличение этого показателя до порядка 3,4 миллиарда тонн [1].

Состояние современной мировой экономики и рост населения планеты обусловили повышение спроса на товары и продукты питания, увеличив тем самым накопление общей массы ТБО на полигонах. Эти отходы заслуживают особого внимания. ТБО сопровождают деятельность человека и образуются вблизи мест проживания населения, оказывая негативное влияние на окружающую среду на местном, региональном и глобальном уровнях [2].

На рисунке 1 представлено распределение накопления ТБО и численность населения по странам. Из рисунка видно, что на первом месте по количеству накопленных ТБО находятся США, затем идут Китай и Индия, хотя по численности населения в этом ряду США стоят на третьем месте.

Особо опасными считаются нерегулируемые открытые свалки бытовых отходов, угрожающие окружающей среде и здоровью человека. Отсутствие или неправильная утилизация скопившегося огромного количества мусора на свалках, сопровождающееся разложением, приводит к тяжелым последствиям в виде выбросов диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и монооксида углерода ( $\text{CO}$ ), вызывая парниковый эффект. Образующиеся при гниении выбросы  $\text{H}_2\text{S}$  негативно

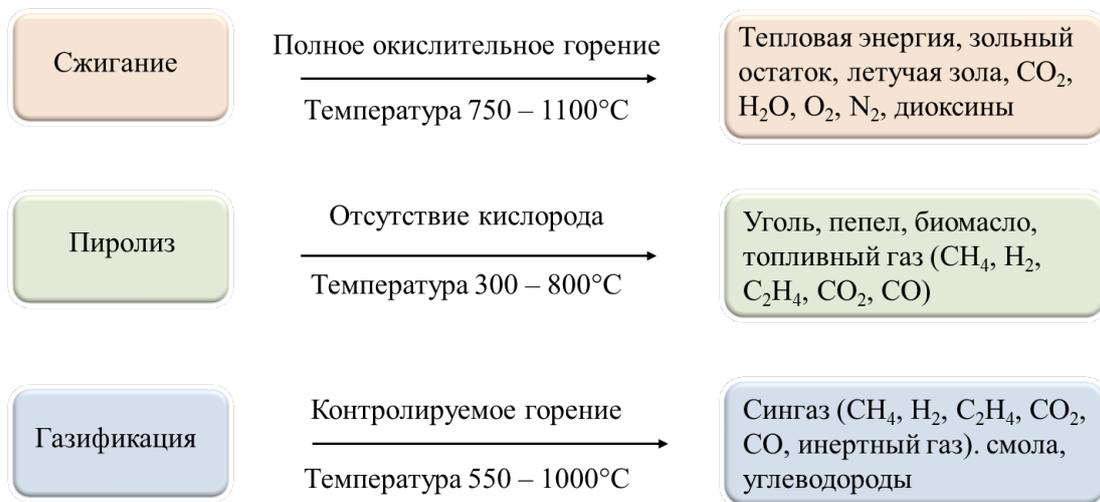
вливают на органы дыхания. В зависимости от природы присутствующих в отходах загрязняющих веществ, вредное воздействие на людей может проявляться в виде острой интоксикации, эндокринной токсичности, мутагенности и снижения иммунитета у детей. Выбросы  $\text{NO}_x$  вызывают фотохимический смог, приводя к образованию кислотных дождей и фитотоксичности. Подземные воды загрязняются свалочным фильтратом, вызывая деградацию почвы [3].



**Рис.1.** Накопление ТБО и численность населения по странам.

**Fig. 1.** Accumulation of solid municipal waste by region.

Во многих странах с целью минимизации объема ТБО используются высокотемпературные технологии их переработки. Эти методы включают такие процессы, как сжигание, пиролиз и газификация (рис. 2) [4].



**Рис. 2.** Методы термической обработки ТБО.

**Fig. 2.** Methods of thermal treatment of solid municipal waste.

Несмотря на значительное уменьшение объема ТБО, термической обработке присущи такие негативные факторы как образование твердого зольного остатка (зола ТБО) и летучей золы (зола-уноса) с токсичными газообразными продуктами, требующие определения места захоронения и детоксикации, что не позволяет полностью решить экологические проблемы, связанные с накоплением ТБО.

Новая модель экономики замкнутого цикла предусматривает использование отходов производства первичной продукции в качестве сырья для производства нового продукта [5].

В этой связи целью предлагаемого аналитического обзора является анализ научных достижений последних лет, в области утилизации, как твердого зольного остатка, так и летучей золы, образующихся в результате сжигания ТБО, путем их вторичной переработки.

### СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ЗОЛЫ-УНОСА ОТ СЖИГАНИЯ ТБО КО ВТОРИЧНОЙ УТИЛИЗАЦИИ

Наращивание мощностей мусоросжигательных заводов привело к быстрому росту образования зольных отходов, включающих донную золу в камере сгорания и летучую золу, выходящую через дымовую трубу с газообразными продуктами. Эти отходы от сжигания бытового мусора приводят к экологическим и санитарным проблемам.

Содержащиеся в летучей золе от сжигания ТБО хлориды, тяжелые металлы и диоксины, способные мигрировать и накапливаться в атмосфере, представляют серьезную угрозу здоровью человека и окружающей среде. Для обеспечения эффективности утилизации летучей золы ТБО вторичной переработкой в продукцию полезную для различных отраслей, необходимо предусмотреть ее предварительную подготовку.

**Дехлорирование.** В связи с тем, что присутствие хлоридов в летучей золе занижает эффект деградации диоксинов, первоначально проводят дехлорирование.

Содержащийся в летучей золе ТБО хлор можно разделить на водорастворимый, существующий в форме  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaClOH}$ , и водонерастворимый, существующий в форме соли Фриделя ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{AlOCl}$ . Водорастворимый хлор, составляющий около 59–93% от общего содержания хлора в летучей золе, удаляют выщелачиванием водой, водонерастворимый хлор удаляют прокаливанием остатка водного выщелачивания, преобразуя в хлоралюминат кальция ( $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ ) [6].

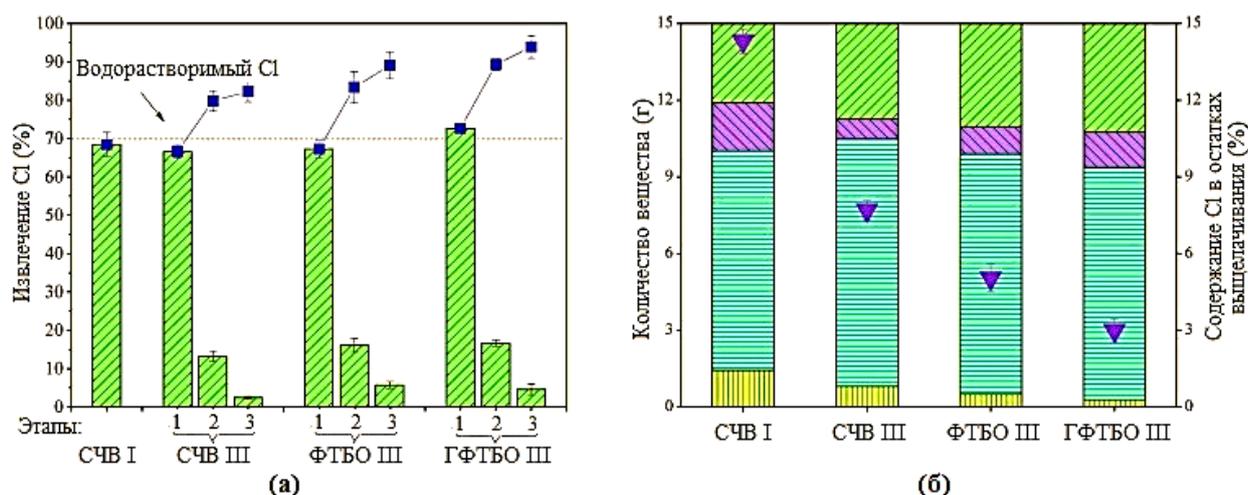
Известно, что эффект дехлорирования зависит от таких факторов как значение рН растворителя, температура, а также соотношение хлорсодержащих соединений и растворителя.

Интересные результаты представлены в работе [7], в которой для конкретного состава золы-уноса ТБО при выявленных оптимальных значениях температуры, соотношения твердой и жидкой фаз, выщелачивания изучено

влияние растворителей с разными физико-химическими свойствами на процесс дехлорирования:

- сверхчистой воды (СЧВ),
- фильтрата, полученного на этапе обезвоживания необработанных твердых бытовых отходов (ФТБО) и
- гидролизата фильтрата твердых бытовых отходов (ГФТБО).

Показатели одностадийного и трехстадийного выщелачивания показаны на рисунке 3 [7].



**Рис. 3.** Скорость удаления Cl и содержание Cl в остатке.

(а) – дехлорирующий эффект различных растворителей: ■ извлечение Cl на разных этапах; ■ суммарное извлечение Cl.

(б) – изменение массы летучей золы после выщелачивания: ■ извлечение Cl (%); ■ количество Cl в остатке выщелачивания; ■ удаление других веществ; ■ количество других веществ в остатке выщелачивания; ▼ количество Cl в остатке.

**Fig. 3.** Cl removal rate and Cl content in residue.

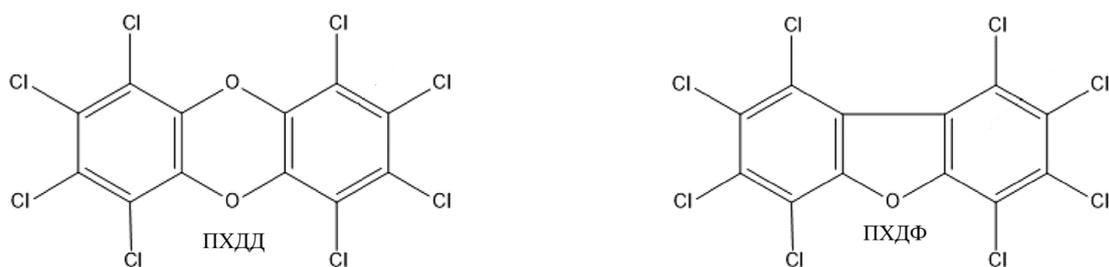
(a) dechlorination effect of different leaching solvents on fly ash: ■ Cl removal rate in different step; ■ Cumulative Cl removal rate.

(b) Change in fly ash mass after leaching experiments: ■ Cl removal (%); ■ Cl quantity in the leaching residue; ■ other substances removal; ■ other substances quantity in the leaching residue; ▼ content of Cl in residue.

Как показали исследования со сверхчистой водой эффект дехлорирования трехступенчатого выщелачивания выше, чем одноступенчатого и составил 82,7% удаления хлора. В этой связи для ФТБО и ГФТБО исследовано трехступенчатое дехлорирование, позволившее извлечь соответственно 89,7% и 94,3% хлора от общего количества.

**Разложение диоксинов. Механизм.** Создание технологий, направленных на решение экологических проблем, связанных с присутствием диоксинов в золе-уноса ТБО основаны на теоретических и экспериментальных результатах, объясняющих механизм разложения диоксинов (полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) и др.)

На рисунке 4 представлены структурные формулы ПХДД и ПХДФ.

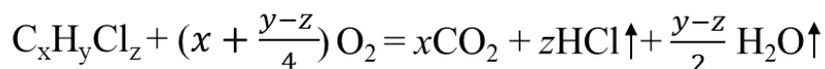


**Рис. 4.** Структурные формулы ПХДД и ПХДФ

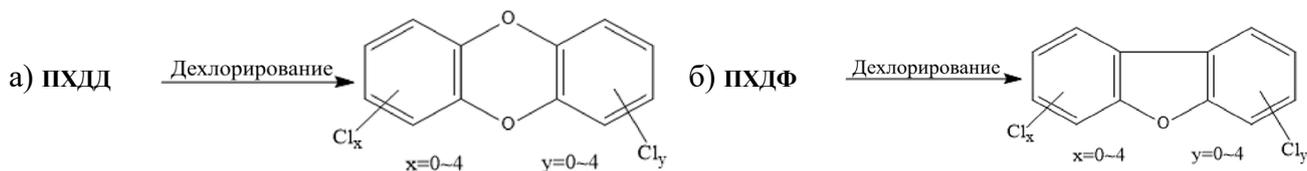
**Fig.4.** Structural formulas of PCDD and PCDF

При нагревании хлор- и бромсодержащих органических веществ максимум образования диоксинов приходится на 600–800°C.

Высокотемпературное разложение диоксинов начинается при температуре выше 850°C, а полное разложение происходит при  $\geq 1250^\circ\text{C}$ . В общем виде этот процесс может быть представлен следующей химической реакцией:



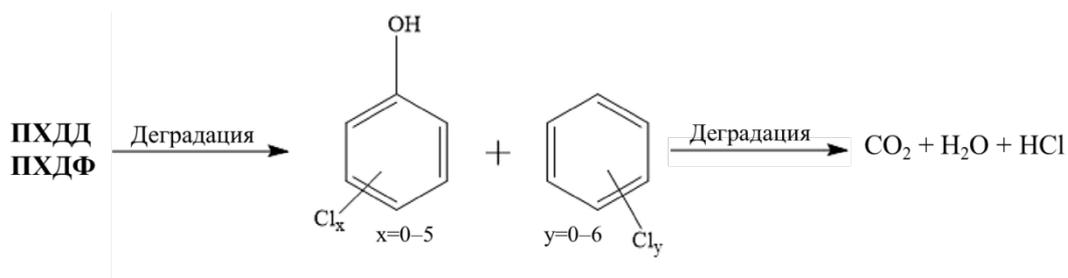
Существует два основных пути разложения диоксинов в летучей золе ТБО. Первый путь – это процесс дехлорирования, т. е. разрыв одной или нескольких связей С–Cl в молекулярной структуре перхлорированных диоксинов с образованием низкохлорированных диоксинов. Ниже приведены химические реакции на примере ПХДД и ПХДФ (рис. 5 а, б).



**Рис. 5.** Реакция дехлорирования а) ПХДД, б) ПХДФ.

**Fig. 5.** Dechlorination reaction of a) PCDD, b) PCDF.

Установлено, что высокотемпературное разложение сопровождается разрывом связи С–О (раскрытие цикла), С–Cl. Присутствие кислорода при высокотемпературной обработке приводит к прямому окислению диоксинов с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ . Этот метод считается наиболее перспективным, но требует расхода большого количества энергии (рис. 6).



**Рис. 6.** Реакция дегградации ПХДД и ПХДФ.

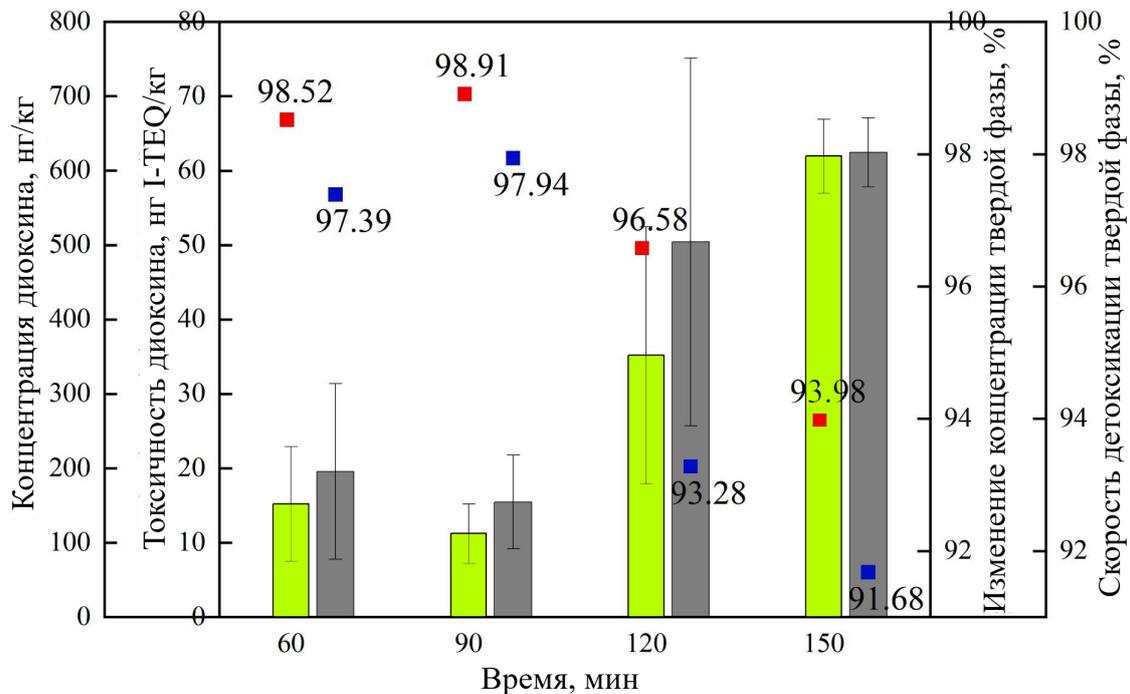
**Fig. 6.** Degradation reaction of PCDD and PCDF

Гидротермальное разложение диоксинов происходит в основном двумя путями: гидролизом и свободнорадикальной реакцией. При недостатке кислорода и отсутствии других добавок гидролиз считается основным путем разложения, который в основном разлагает молекулы воды и органические вещества.

В атмосфере воздуха и кислорода гидротермальная реакция будет производить высокоактивные гидроксильные радикалы, окисляющие диоксины с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , органических кислот и других промежуточных продуктов. Метод хотя и позволяет снизить расходы на энергию, но при этом возникает необходимость очистки сточных вод [8].

Опубликованы результаты исследований по удалению диоксинов из золы-уноса ТБО низкотемпературной термической обработкой [9]. Установлено, что на эффективность разложения диоксинов влияет совокупность нескольких параметров процесса, но особенно температура и время обработки.

Наилучшие показатели, полученные при  $400^\circ\text{C}$ , показаны на рисунке 7 [9].



**Рис. 7.** Влияние времени обработки при  $400^\circ\text{C}$  на концентрацию диоксина.

■ концентрация диоксина (нг/кг); ■ токсичность диоксина (нг I-TEQ/кг);  
 ■ изменение концентрации твёрдой фазы (%); ■ изменение детоксикации твёрдой фазы (%).

**Fig. 7.** Determination of the processing time at  $400^\circ\text{C}$  for the stability of dioxine. Effect of treatment time at  $400^\circ\text{C}$  on the dioxine concentration.

■ dioxin concentration (ng/kg); ■ dioxin toxicity (ng I-TEQ/kg); ■ change in solid phase concentration (%); ■ change in solid phase detoxification (%).

Авторами работы [9] установлено, что наилучшими условиями для детоксикации диоксинов является  $400^\circ\text{C}$ , 90 мин и присутствие 1%  $\text{O}_2$ . Длительное воздействие приводит к разложению присутствующих в золе гидроксильных групп, являющихся поставщиками кислорода, способствуя

вторичному образованию диоксидов. При 150°C с увеличением времени реакции синтез диоксинов не столь активен, а присутствие кремния, фосфора и алюминия ингибирует образование диоксинов.

**Удаление тяжелых металлов.** Тяжелые металлы из золы-уноса ТБО могут быть извлечены двумя путями: посредством стабилизации/затвердевания (S/S) и методом разделения. В первом случае использование отвердителей на основе цемента позволяют получить экологически приемлемые материалы для захоронения, но со временем они могут разложиться, переходя вновь в растворимые соединения. Для химической стабилизации используют такие неорганические агенты как известь, соли железа, фосфаты, карбонаты, сульфиды, а также органические агенты, включая тиомочевину, органические фосфонаты и органические полимерные хелатирующие агенты, способные переводить тяжелые металлы в нерастворимую форму [10].

Основные методы выделения тяжелых металлов представлены химическим выщелачиванием, биовыщелачиванием, электрохимическим разделением и термическим разделением. Наиболее перспективным методом считается термическое разделение прокаливанием при 700–1200°C, восстановительное разделение при 700–1000°C, разделение хлорированием при 700–1000 °C и разделение расплавленных солей при 600–800°C [11].

Технологии детоксикации золы-уноса ТБО не ограничиваются перечисленными методами, пополняясь новыми разработками, некоторые из которых представлены ниже.

Собранную пылесборником золу-уноса предварительно обрабатывают гашеной известью, высушивая при температуре 100–110°C в течение 24 часов. Добавляют олеиновую кислоту в массовом соотношении 1–2:1. Образовавшийся водонепроницаемый слой на поверхности зольной пыли, высвобождает водорастворимые тяжелые металлы. Обработанную золу уноса смешивают с остатком десульфуризации дымового газа, подвергая зольную пыль карбонизации, добавляют деионизированную воду, отстаивают, сушат в течение 20–39 мин при температуре 150–160°C и используют в качестве наполнителя или строительного материала [12].

Предлагается использовать комбинированный способ восстановления растворимых солей летучей золы, удаление тяжелых металлов и снижение диффузии диоксинов (рис. 8). Способ включает промывку водой для дехлорирования летучей золы и сочетание карбонизации со скоростью аэрации 100 мл/мин с керамической мембранной фильтрацией для отделения растворимых солей [13].

Авторы работы [13] сообщают, что предлагаемый метод обеспечивает удаление Pb и Zn до 100%. Частицы полученного осадка CaCO<sub>3</sub> имеют размер в среднем около 4 мкм, поверхность с большой пористостью, с высоким содержанием тяжелых металлов и диоксинов. Содержание диоксина в восстановленной смешанной соли снизилось. Токсичный эквивалент диоксина составил 3,228,11 мг/кг.



**Рис. 8.** Комбинированный способ детоксикации золы-уноса ТБО

**Fig. 8.** Combined method of detoxification of solid municipal waste fly ash

Представляется интересным использование сырья растительного происхождения для получения адсорбента, обеспечивающего очистку летучей золы от присутствующих вредных загрязнителей [14]. В состав адсорбента входят следующие компоненты, масс. ч.:

- кристаллы нановолокна люфы 1–10;
- зола рисовой шелухи 30–100;
- гидроксид натрия 4–10;
- вода остальное

Кристалл нановолокна люфы обладает уникальной пористой многоуровневой структурой с большой удельной поверхностью, имеет гидрофильную и липофильную химическую структуру, и хорошие кислотно-щелочные свойства. Молекулярная структура кристалла обогащена хелатными и ОН-группами, обеспечивая высокую адсорбционную способность относительно тяжелых металлов и органических загрязнителей.

Приготовление предлагаемого адсорбента включает смешение золы рисовой шелухи, содержащей порядка 95% аморфного  $\text{SiO}_2$ , с гидроксидом натрия, перемешивание, активацию раствора в течение 2–6 часов при

температуре 80–160°C, затем добавление кристалла нановолокна люфы и ультразвуковое перемешивание смеси при 500 об/мин в течение 30–60 минут. К полученной массе добавляют летучую золу при мольном соотношении 90:100 и перемешивании в течение 3–15 мин, затем помещают в формы.

Как показали исследования максимальный уровень нейтрализации (удаления) для  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$   $Cr^{3+}$  составил 99,7%, 99,5%, 99,4%, 98,7% и 99,5%.

Достижения разработанных современных технологий этапа подготовки золы-уноса ТБО открывают возможности ее использования в производстве строительных материалов.

Рассматривая возможность использования летучей золы ТБО при введении ее в состав строительных материалов взамен обычного портландцемента, авторы [15] рекомендуют обращать внимание не только на соответствие ожидаемой степени выщелачивания тяжелых металлов и разложения диоксинов нормативным требованиям. Предлагается также оценить степень вредного воздействия используемых в процессе производства ресурсов на окружающую среду. В этой связи, авторами смоделирован процесс производства красного кирпича с введением в состав сырья летучей золы, включающий промывку водой и стабилизацию тяжелых металлов с использованием как фосфорной кислоты, так и дигидрофосфата аммония, извлеченного из отработанного огнетушителя. Оценка экологической нагрузки на окружающую среду при сопоставлении использования обеих стабилизаторов, подтвердила преимущества использования дигидрофосфата аммония.

Частицы золы-уноса имеют различные формы и очень слабо связаны между собой, между частицами существуют поры, что обуславливает легкость вымывания присутствующих в ней тяжелых металлов, которые наносят вред окружающей среде. В этой связи разработан способ переплава золы-уноса ТБО в присутствии консолидирующего агента [16]. В состав агента входят следующие компоненты, в масс. ч.:

- глинистые минералы 10–40;
- полевои шпат 30–60;
- сульфат алюминия 1–10;
- порошок талька 1–15;
- молотое стекло 5–35;
- борная кислота 1–5.

Компоненты консолидирующего агента высушивают, доводя влажность глинистого минерала до значения ниже 10%, а других ниже 3%, перемешивают, измельчают и гомогенизируют. Золу-уноса, смешивают с консолидирующим агентом в массовом соотношении 1: (0,5–2), затем осуществляют компрессионное формование при 850–1100°C в течение 1 часа в блоки. При спекании консолидирующего агента с золой образуется система твердое тело-жидкость, при этом образование жидких хлоридов тяжелых металлов при

сплавлении способствует более высокой скорости затвердевания тяжелых металлов.

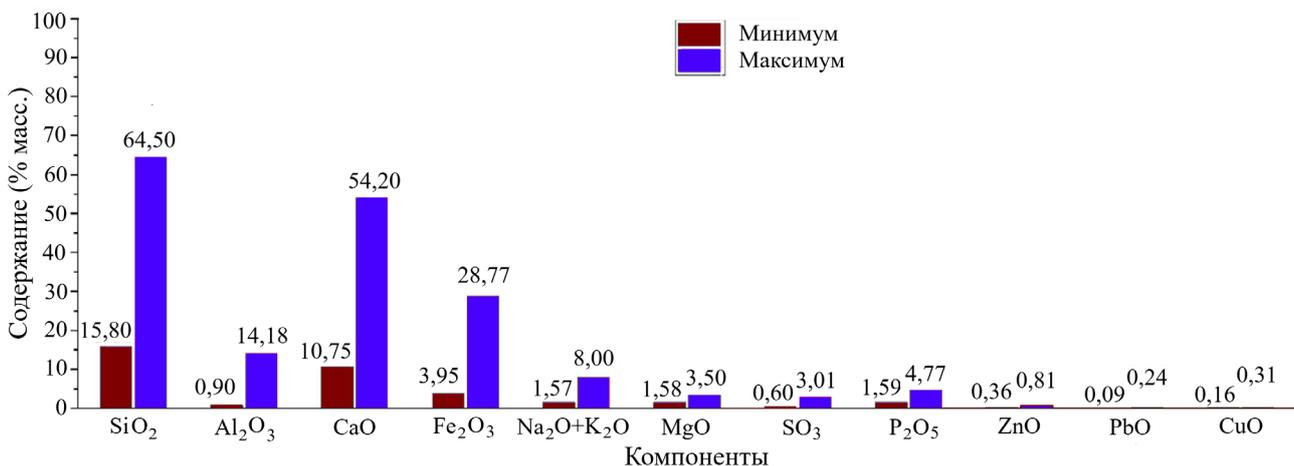
Эффективным решением проблемы удаления тяжелых металлов из золы-уноса авторы работы [17] считают использование разработанного элюента, содержащего лимонную кислоту и натриевую соль этилендиамина тетрауксусной кислоты, взятые в соотношении (2–4):1. Растворением предложенного элюента в деионизированной воде готовят растворитель с концентрацией 0,1 моль/л, который совместно с золой в соотношении 3:1 помещают в шаровой фрезерный бак, вращающийся со скоростью 300 об/мин. в течение 1 часа, выполняя центробежное разделение на твердую фазу и раствор элюента, содержащего тяжелые металлы. Осуществление извлечения тяжелых металлов мокрым перемалыванием в шаровой мельнице способствует повышению эффективности процесса.

### ВТОРИЧНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ТБО ПЕРЕРАБОТКОЙ ЗОЛЫ – УНОСА

Рынок строительных материалов испытывает потребность в новых более экологических материалах, обладающих хорошими эксплуатационными свойствами, и производство которых не наносило бы вред окружающей среде.

Аналогичность химического состава золы ТБО химическому составу портландцемента предопределила его широкое вторичное использование в производстве многих сопутствующих строительству материалов.

Химический состав золы ТБО имеет свою географию. Например, зола мусоросжигательных установок Китая, Италии, Португалии, Сингапура, Испании, Таиланда, Великобритании и Нидерландов имеет компонентный состав в интервалах, показанных на рисунке 9 [18].



**Рис. 9.** Диапазоны содержания компонентов золы ТБО.

**Fig. 9.** Ranges of content of components of MSW ash.

Содержание SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в золе ТБО, содержание которых составляет свыше 70%, способны подвергаться гидратации с последующей пуццолановой реакцией, что придает золе ТБО гелеобразующую активность, позволяющую укрепить цементную матрицу за счет заполнения пор [19]. В этой связи

растущий спрос на заполнители в цементных материалах позволяет рассматривать золу ТБО в качестве альтернативы природным наполнителям.

Примером повторного использования летучей золы ТБО с предварительной подготовкой может служить технология получения геополимера, используемого в качестве строительного материала [20]. Предварительная подготовка летучей золы заключается в многократной отмывке водой для удаления растворимых хлорных солей, переводя ион хлора в жидкую фазу. Очистку летучей золы от диоксида осуществляют метакаолином. Приготовленный щелочной активатор из NaOH и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{SiO}_2$  в определенном соотношении смешивают с очищенной золой в течении 5 мин и заполняют формы для получения кирпичей, выдерживая при комнатной температуре в течении 24 часов [20].

При низких значениях модуля FAG-1 – FAG-3 (отношении молей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в щелочном активаторе 0,4; 0,6; 0,8) на поверхности кирпичей ясно видны трещины. При значениях модуля 1,0 и более поверхность кирпичей однородная и не имеет повреждений после падения с двух метровой высоты.

Известно использование золы-уноса в качестве минеральной добавки для приготовления сухой строительной смеси, раствор которой используют для оштукатуривания зданий распылением [21]. Сухую смесь получают смешением следующего сырья в массовых частях:

- |   |            |
|---|------------|
| – цемент, предпочтительно обычный портландцемент        | 12–18;     |
| – песок, с диаметром частиц от 0,5 до 0,25 мм           | 40–50;     |
| – летучая зола ТБО                                      | 1–6;       |
| – задерживающий воду загуститель, простой эфир крахмала | 0,05–0,2;  |
| – замедлитель, предпочтительно глюконат натрия          | 0,05–0,1;  |
| – гидрофобизирующая добавка, абиетат натрия             | 0,01–0,05; |
| – агент против растрескивания, древесное волокно        | 0,02–0,05. |

Полученный строительный раствор легко разбрызгивается, дает хорошо смазывающуюся поверхность, повышая эффективность штукатурных работ.

Синергетическая обработка углеродсодержащих твердых отходов совместно с летучей золой мусоросжигания в присутствии добавок, взятых в массовом соотношении 1–15:3–10:2–10, осуществлена в плавильном оборудовании при температуре 1500–2000°C и давлении 0,025–0,080 МПа в присутствии воздуха или кислорода [22]. Углеродсодержащий твердый отход выбирают из ряда: шлак газификации угля, отработанный активированный уголь, отработанные шины, отработанный графит и т.д. В качестве добавки использованы оксиды магния, кальция, кремния или железа в любом сочетании. Полученный неорганический продукт может быть использован для производства микрокристаллического стекла и вспененной керамики.

Одним из примеров решения проблемы долговечности железобетонных конструкций защитой бетона от повреждения в условиях пониженных температур является создание ускорителя отверждения бетона, содержащего для усиления эффекта отверждения зольную пыль сжигания ТБО [23].

Ускоритель, обладающий противоморозным эффектом содержит следующие компоненты, масс. %:

– зольная пыль	35–55;
– активатор	5–15
– сульфоалюминатный цемент	35–50

Активатор может включать один или более веществ, являющихся формиатом кальция или алюминия, силикатом лития. Ускоритель получают смешением порошкообразных компонентов в течение 15 мин. Количество синергиста составляет 6–10% от массы цементирующего материала в распыленном бетоне. Как показали испытания, использование зольной пыли в качестве основного компонента ускорителя отверждения совместно с жидкостью на основе сульфата алюминия способствует стимуляции коагуляции, повышая прочностные характеристики бетона в условиях низких температур.

Большое содержание оксида кальция в золе-уносе мусоросжигания обусловило ее утилизацию совместно с отходом производства алюминия электролизом [24]. Получение алюмината кальция включает термическую обработку смеси исходных компонентов, взятых в следующих соотношениях, масс. %:

– зола-унос мусоросжигания	40–50
– алюминиевая зола	40–50
– агент денитрификации	5–15
– средство фиксации фтора	10–40

В качестве средства фиксации фтора может быть использовано негашеная известь, карбонат кальция или гидроксид кальция. Агент денитрификации выбирают из гидроксида натрия, карбоната натрия и буры.

Ингредиенты перемешивают, нагревают в печи при температуре 1000–1300°C в течение 10–60 мин для удаления азота. Затем осуществляют плавление при температуре 1400–1600°C в течение 20–120 мин с получением алюмината кальция, используемого в качестве связующего при производстве огнеупорных материалов.

Утилизация золы-уноса мусоросжигания реализована совместной переработкой с твердыми отходами, образующимися в процессе обогащения железной руды для извлечения железа (хвосты железа), и шламом из установки очистки городских сточных вод [25]. Полученный легкий наполнитель имеет следующий состав, масс. %:

– зола-унос ТБО	25–27
– шлам	20–50
– хвосты железа	20–40

Предварительно дехлорированную золу-уноса с массовым содержанием хлора до 2% и шлам сушат, измельчают, перемешивают с измельченными хвостами железа, смесь гомогенизируют, подвергают старению в течение 7

дней, после чего выполняют гранулирование. Цилиндрические гранулы, округляют, сушат при температуре 200°C и помещают в печь для спекания при 1250°C в течении 20 мин. Спеченный материал ввиду низкой плотности является легким заполнителем для производства строительных материалов.

Плазменное плавление смеси золы-уноса и отвального шлака (отход выплавки стали из железной руды) позволяет получить нанокристаллическое стекло [26]. При массовом содержании каждого компонента 30–70% и общем количестве 100% при температуре плавления 1200–1800°C при использовании в качестве газа воздуха получают стеклянный шлак. К стеклянному порошку добавляют вспенивающий агент, стабилизатор пены и щелочной активатор.

В качестве стабилизатора пены может быть использована смесь триэтаноламина с додецилбензолсульфонатом натрия в количестве 1–6 % от массы стеклянного порошка. Смесь для отверждения выдерживают в течении 2–24 часов при температуре 20–100°C. Роль щелочного активатора выполняет смесь гидроксида натрия с жидким стеклом в соотношении 1–2:5–1 и используется в количестве 10–20% от массы базового стеклянного порошка. Для полученного нанокристаллического стекла характерны низкая плотность, высокая температурная стойкость, устойчивость относительно коррозии, что открывает доступ к широкому использованию с одновременной утилизацией вредных отходов.

Многоступенчатой кислотной обработкой золы-уноса получают нитевидные кристаллы сульфата кальция [27]. Зола дробят, добавляют воду и перемешивают до получения суспензии. Затем при температуре 40°C по каплям прибавляют соляную кислоту, представляющую отход производства с концентрацией 15%. Вновь добавляют дистиллированную воду, перемешивают в течение 30 мин и проводят вакуумную фильтрацию. К фильтрату по каплям добавляют 10% раствор сульфида натрия, доводя рН до 4,5. От образовавшегося коричневого осадка сульфидов тяжелых металлов вакуумным отсосом отделяют фильтрат, к которому добавляют последовательно раствор гипохлорита натрия, перекись водорода для аэрации с последующей фильтрацией бесцветного раствора сульфата кальция. Длина нитевидных кристаллов сульфата кальция от 80 до 200 мкн, а диаметр в диапазоне 5–15 мкм.

Нитевидные кристаллы обладают высокой прочностью, что позволяет использовать эту неорганическую соль в качестве армирующего материала для производства огнезащитных и строительных композитов.

Показана возможность утилизации золы-уноса ТБО совместным использованием ультрадисперсного железосодержащего песка с содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 12 до 15% и зольной пыли (побочный продукт сжигания порошкообразного угля в теплоэлектростанциях) для получения высокопрочного низкоуглеродистого материала [28]. Компоненты сырья взяты в следующих частях, масс.:

– ультрадисперсный песок	80–100
– зола-унос ТБО	10–30
– зольная пыль	0–15

– щелочной активатор

6–10

Щелочной активатор представляет собой гидроксид натрия с концентрацией 95% и жидкое стекло с модулем 2,3. Массовое соотношение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  равно 1,6–2,0. Средний размер ультрадисперсных частиц железного песка 20–40 мкм.

Как показали испытания, повышение степени прокаливания сопровождается незначительной степенью снижения прочности на сжатие. Высокотемпературное сопротивление приготовленного цементирующего материала значительно выше, чем обычного портландбетона.

### **ВТОРИЧНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ТБО ПЕРЕРАБОТКОЙ ШЛАМА СЖИГАНИЯ**

Производство цемента является одним из промышленно важных направлений строительного сектора, потребляющего большое количество глинистых запасов Земли. Использованию обычного портландцемента, мировое производство которого составляет порядка 0,5 т на человека в год, сопутствуют выбросы большого количества парникового газа, а именно диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), приводящего к изменению климата и другим негативным последствиям для окружающей среды [29–31].

В последнее время опубликовано значительное число исследований, направленных на создание технологий получения комплексного цемента, которые предусматривают введение различных наполнителей природного происхождения либо отходы производства, что позволит снизить выбросы  $\text{CO}_2$  и получить цемент с желаемым качеством [32].

Предпринимаемые усилия по уменьшению экологических проблем, возникающих при производстве цемента, позволили разработать состав клинкера заменой части глины на шлак ТБО [33]. Исходное сырье содержит следующие компоненты в массовых частях:

– известняк	87,0–92,0%,
– глина	3,0–6,5%,
– шлак ТБО	1,0–4,0%,
– зола цветных металлов	2,0–5,0%.

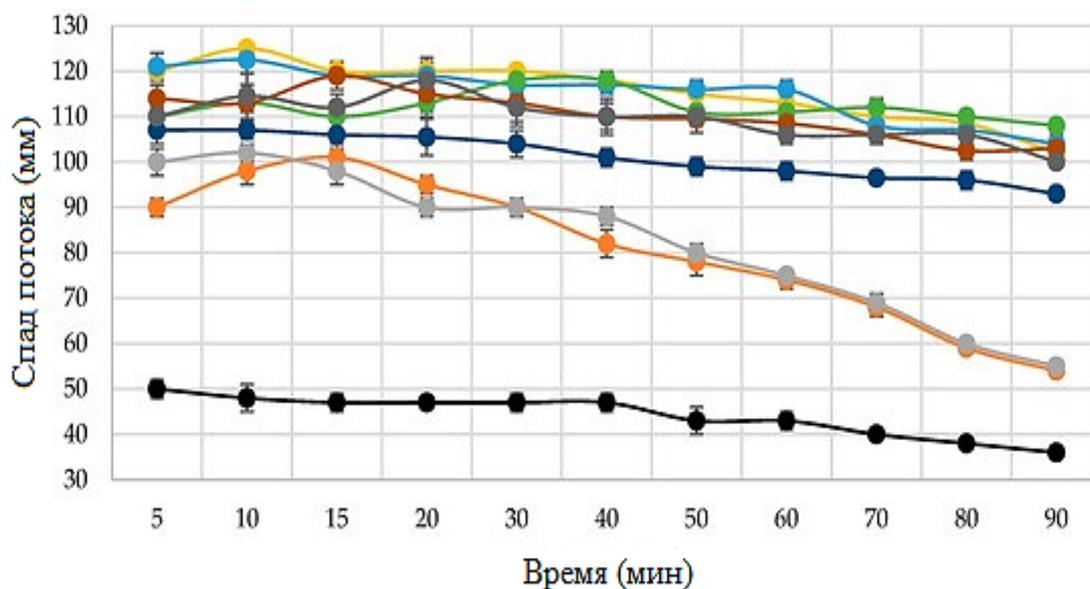
Замена части глины на шлак ТБО позволит уменьшить выделение  $\text{CO}_2$  при обжиге клинкера при одновременном снижении количества ТБО.

Повышение осадочной текучести цементных растворов достигнуто использованием измельченной золы сжигания ТБО в качестве микронаполнителя как отдельно, так и совместно с природными наполнителями. Приготовленные составы цементного раствора с максимальным содержанием золы 10%, а также заменой на альтернативный микронаполнитель в количестве 2,5% приведены в таблице 1 [34].

**Таблица 1.** Составы цементного раствора (%) по массе**Table 1.** Cement mortar compositions (%) by weight

Марка	Цемент	Зола ТБО	Молотый кварц	Мета-каолин	Молотое стекло	Микрокремнезем	Наполнитель
М1	35						65
М2	35		5				60
М3	35	5					60
М4	35	2,5	2,5				60
М5	30	10					60
М6	30	7,5	2,5				60
М7	30	7,5		2,5			60
М8	30	7,5			2,5		60
М9	30	7,5				2,5	60

Изменение содержания золы в смеси наполнителя позволило увеличить осадочную текучесть цементного раствора с 50 мм до 90–120 мм с небольшим изменением для каждого образца в течение 90 минут по сравнению с контрольным образцом М1.

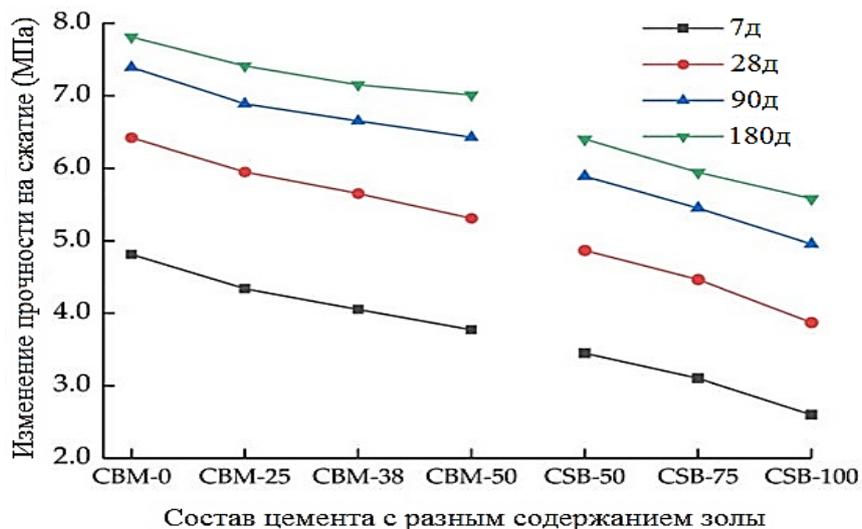


**Рис.10.** Изменение текучести цементного раствора в зависимости от состава использованного микронаполнителя.

**Fig.10.** Change in the fluidity of cement mortar depending on the composition of the microfiller used

Повышение значения подвижности для составов с содержанием золы ТБО 7,5% и 10,0% (М5–М9) авторы связывают с потерей сцепления наполнителя с цементом. Однако, при использовании только золы ТБО наблюдалось водоотделение цементного теста, что возможно было избежать добавкой используемых природных наполнителей в составах М4, М6–М9 за счет их высокой площади поверхности.

Исследована возможность использования золы ТБО, образующейся при сжигании кирпича, осколков стекла и керамических осколков для приготовления цементно-щебневого основания дорожного покрытия [35]. Приготовленные цементные составы марки СВМ в качестве наполнителя включали смесь щебня с разным гранулометрическим составом и золу ТБО с массовой долей золы 25,38 и 50%. Для сравнения выбраны цементные композиты марки СSB с массовой долей золы 50, 75 и 100% в смеси с крупными гранулами щебня. Результаты испытания на возможность замены части щебня золой ТБО представлены на рисунке 11 [35].



**Рис.11.** Изменение прочностных характеристик цементных составов на сжатие в зависимости от состава наполнителя и времени отверждения.

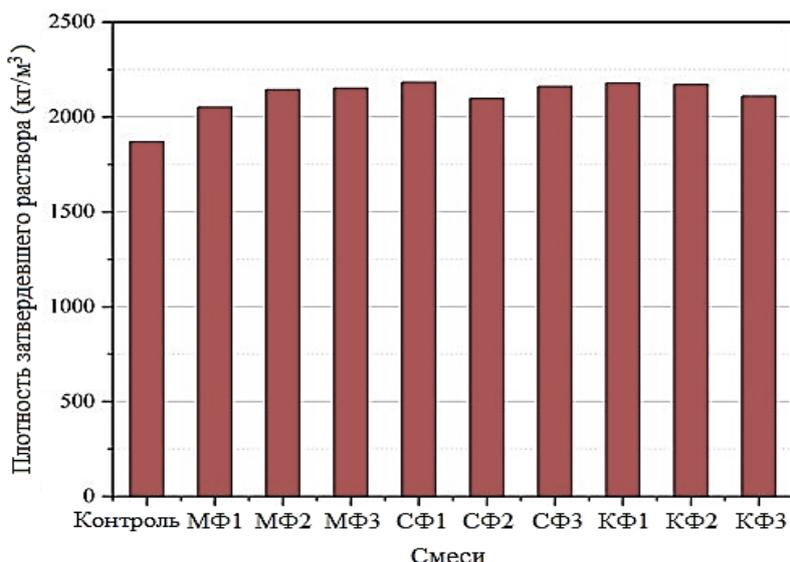
**Fig.11.** Change in compressive strength of cement compositions depending on the composition of the filler and curing time.

Как видно из рисунка 11 прочность на сжатие с 7 по 28 день увеличивается достаточно ощутимо, что объясняется интенсивностью гидратации начального отверждения смеси, а затем постепенно замедляется. Через 180 дней для смеси наполнителя с 0%, 25%, 38% 50% содержанием золы ТБО в группе СВМ прочность на сжатие увеличилась на 62%, 71%, 76% и 81% соответственно по сравнению с 7 дневной выдержкой. При содержании золы ТБО в смеси наполнителя 50,75 и 100% прочность на сжатие через 180 дней в группе СSB увеличилась на 85,91, и 114%. Усиление эффекта поздней стадии отверждения цемента авторы объясняют замедлением пуццолановой реакции.

Крупные гранулы щебня в группе СВМ, встраиваются друг в друга, образуя каркас, обуславливающий прочность на сжатие композиции. Увеличение прочности на сжатие в группе СВМ авторы работы [35] объясняют внутренним сцеплением цементных составов.

Интересные результаты получены заменой природного песка золой ТВО (донная зола) при приготовлении строительного раствора [36]. Проведена оценка влияния размера зерен (крупная 4,75–0,6, средняя 0,6–0,3, мелкая 0,6–0,3 мм фракции) и количества используемой золы взамен песка (10, 20, 30%).

Результаты испытания твердости строительных растворов, выдержанных 28 дней, представлены на рисунке 12 [36].



**Рис. 12.** Зависимость плотности раствора от размера частиц золы (МФ – мелкая фракция, СФ – средняя и КФ – крупная) и количества используемой золы взамен песка: 1–10%, 2–20%, 3–30% .

**Fig. 12.** Dependence of the solution density on the size of the Bottom ash granules (МФ – fine sand, СФ – medium, КФ – coarse) and the amount of ash used instead of sand: 1–10%, 2–20%, 3–30%.

Из рисунка 12 видно, что замена песка на фракции золы ТБО (мелкая, средняя или крупная) в количестве 10%, 20% или 30% приводит к увеличению плотности затвердевшего раствора по сравнению с контрольным (без замены песка на золу ТБО). Определение прочности на сжатие, на изгиб, а также устойчивости к раствору гидроксида натрия, также выявили увеличение значения этих показателей по сравнению с контрольным раствором.

Таким образом, зола ТБО может использоваться в качестве замены песка при разработке высокоэффективного строительного раствора.

Предложен способ получения керамического изделия с использованием в качестве сырья кубовой золы сжигания ТБО, отходы производства необожженного сырого керамического материала и третьего компонента, выбранного из группы отходов силикат алюминиевого происхождения: стекла, глиноземного красного шлама, золы биомассы, песка и др.

Процесс приготовления керамического материала отражен на рис. 13 [37].



**Рис. 13.** Производство керамического изделия.

**Fig. 13.** Production of ceramic products.

В процесс подготовки сырья входит магнитное извлечение металлов, присутствие которых может привести к образованию полости в керамической матрице во время обжига за счет более высокого коэффициента термического расширения по сравнению с другими составляющими матрицы. Выбранные компоненты сырья перед формованием смешивают в соответствующем соотношении. Исходное сырье может быть в виде сухих порошков, паст или суспензий. Смешивание сырья с водой продолжают в диапазоне от 0,25 до 4 часов до образования требуемой пластичности массы, необходимой для экструзии. Температура сушки 100–150°C, температура обжига 800–1400°C в зависимости от состава керамического материала.

С целью уменьшения накопления шлака ТБО путем его использования в строительном секторе предложено использовать шлак ТБО в качестве гидравлического связующего в композициях для дорожного покрытия [38]. Перед использованием в цементных материалах рекомендуется золу сжигания выдерживать в естественных условиях для обеспечения связывания тяжелых металлов. Шлам, образующийся сжиганием ТБО при температуре 1000–1200°C выдерживают на открытом воздухе от шести месяцев, затем отделяют от металлических включений, высушивают до постоянного веса при температуре 105±3°C и измельчают в шаровой мельнице. Гидравлическое связующее готовят смешением сухих компонентов, взятых в следующих пропорциях по весу, %:

- шлак ТБО 55–65%;
- цемент ЦЕМ II/ А-Ш 42.5 Н 30–45%;
- негашеная известь CL90 1–10%;

Показатели плотности и прочности на сжатие лучших образцов полученных композиций гидравлического связующего после 7, 28 и 56 дней отверждения показаны в табл. 2 [38].

**Таблица 2.** Физико-механические свойства образцов пастообразной массы гидравлического связующего

**Table 2.** Physical and mechanical properties of samples of pasty mass of hydraulic binder

Образец, % по весу			Плотность, кг/м <sup>3</sup>			Прочность на сжатие, МПа		
Цемент	Негашеная известь	ТБО	7д	28 д	56 д	7 д	28 д	56 д
35	5	60	1794	1797	1807	10,2(0,4)	19,4(0,2)	25,5(2,1)
40	0	60	1780	1785	1800	12,2(1,0)	20,6(0,6)	26,3(2,3)

Предлагаемый состав позволяет снизить накопление кубовой золы ТБО, при этом уменьшить расход глиняных ресурсов, обеспечивая предъявляемое требование к качеству клинкера.

### УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ СЖИГАНИЯ ТБО СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ШЛАКА И ЗОЛЫ-УНОСА

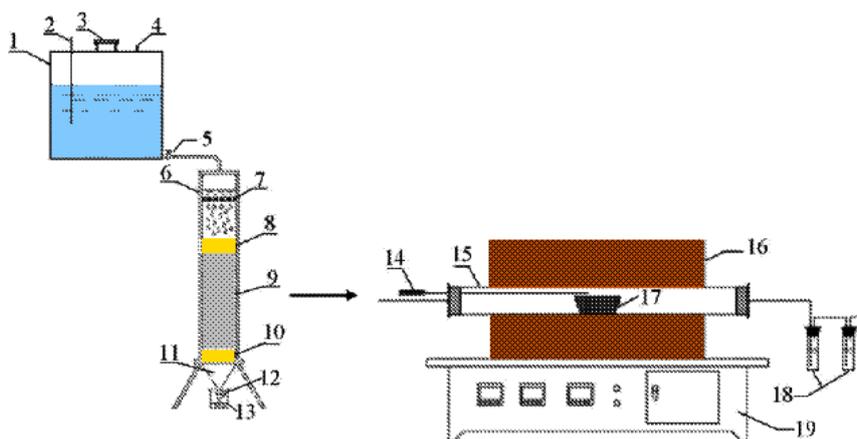
Вторичное использование тандема шлака и золы-уноса ТБО открывает новый путь комплексной вторичной переработки вредных отходов сжигания бытового мусора.

Использование в качестве наполнителя золы-уноса установки для сжигания бытового мусора показано на примере получения цементной смеси, для получения которой в качестве сырья взяты следующие компоненты, масс. %:

– зола-уноса мусоросжигающей электростанции	50
– десульфированный гипс	5
– шлаковый порошок	35
– порошковый активатор	1
– твердые отходы мусоросжигающей электростанции	10–40

Использование мелкодисперсных частиц золы-уноса в качестве наполнителя позволяет сделать бетон компактнее, облегчить его, а также увеличить потребность цементной смеси в воде, по сравнению с минеральными порошками, для получения возможности регулирования прочности бетона [39].

Предлагается технология совместной утилизации шлака и летучей золы-уноса ТБО, предварительно подвергнутой выщелачиванию концентратом, представляющим собой концентрированные органические сточные воды после мембранной очистки фильтрата установки мусоросжигания ТБО. Компоненты смеси с массовым соотношением шлак: летучая зола равном 1:(25–55) подвергают тепловой обработке при 850–1050°C в течение 1–5 ч. Схема установки для реализации процесса представлена на рисунке 14 [40].



**Рис. 14.** Установка для совместной утилизации шлака и золы-уноса ТБО.

**Fig. 14.** Plant for combined utilization of slag and fly ash from solid municipal waste.

Установка включает: 1–резервуар для хранения мембранного концентрата, 2–труба для впуска воздуха, 3–впускное отверстие смеси, 4–выпускное отверстие, 5–клапан управления потоком, 6–колонка летучей золы, 7–блок распределения воды, 8–первый слой кварцевого песка, 9–слой летучей золы, 10–второй слой кварцевого песка, 11–буферная зона фильтрата,

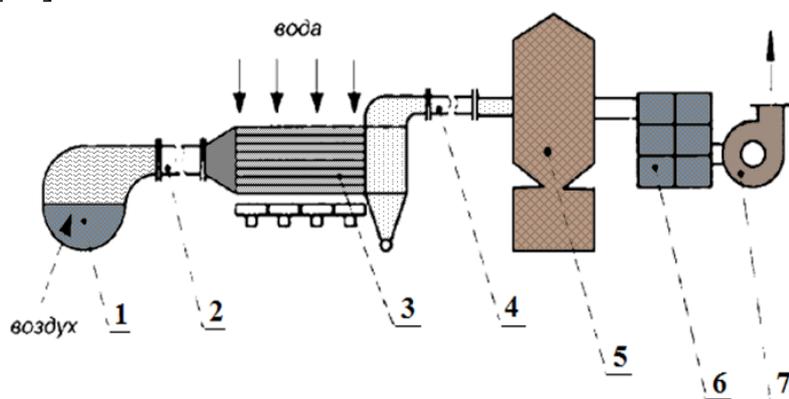
12–запорный клапан, 13–приемная емкость, 14–термопара, 15–нагревательная печь, 16–теплоизоляционный слой корпуса печи, 17–нагревательная емкость, 18–блок очистки хвостовых газов, 19–регулятор температуры печи.

Концентрация тяжелых металлов в остатке после выщелачивания не превышает предельно допустимые нормы, а остаток после термической обработки может быть использован при производстве строительных материалов.

Другой способ обезвреживания золошлаковых отходов, образующихся при сжигании ТБО, заключается в термообработке смеси подовой и летучей золы, взятых в соотношении 7:3, к которой добавлено 2% гашеной извести от массы смеси, в электропечи 3-фазного переменного тока. Электропечь запускается электродуговым разрядом. Затем после прекращения разряда происходит плавление смеси за счет резистивного нагрева от протекания тока между электродами.

Перед подачей в печь шихту гранулируют, что позволяет уменьшить запыленность помещения, уменьшить объем продукта и увеличить теплопроводность за счет снижения содержания воздуха. Температура плавления в печи  $\geq 1200^{\circ}\text{C}$ . Расплавленную массу охлаждают, разливают в формы, кристаллизуют, гранулируют и разделяют по фракциям.

Отходящие дымовые газы после охлаждения очищают с помощью угольного фильтра и выбрасывают в атмосферу. Система газоочистки показана на рисунке 15 [41].



**Рис.15.** Система очистки отходящих дымовых газов.

**Fig. 15.** Flue gas cleaning system.

Система газоочистки включает: электропечь 1; водоохлаждаемый газоход 2; водоохлаждаемый газохладитель 3; газоход среднетемпературный компоновочный 4; рукавный фильтр 5; фильтр угольный 6; вентилятор вытяжной 7.

Резкое охлаждение очищаемого пылегазового потока с  $1200$  до  $200^{\circ}\text{C}$  обеспечивает отсутствие диоксинов и вторичных вредных веществ в отходящем газовом потоке. В результате предложенной технологии получен экологически безопасный химически инертный шлак, используемый в строительной промышленности, а также устранена вероятность загрязнения атмосферы отходящими газами.

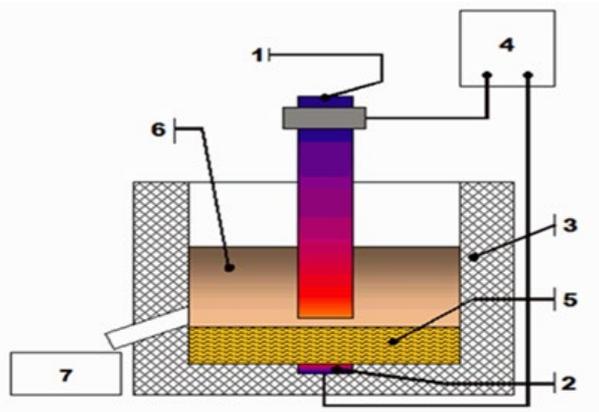
Разработана технология получения геополимера с использованием смеси зольных отходов, образующихся при сжигании ТБО [42]. Золу-уноса предварительно подщелачивают 2%-ным гидроксидом натрия и высушивают до содержания влаги менее 2%. Последующие операции получения геополимера включают перемешивание сухого остатка золы-уноса, донной золы, гипса, минерального порошка, жидкого стекла и гидроксида натрия, взятых в следующих количествах, масс. %:

– донный шлак	20–60
– золы-уноса	60–20
– минеральный порошок	17
– гипс	3,0
– гидроксид натрия	0,8
– жидкое стекло	2,0

Полуфабрикат подвергают активации в кольцевой мельнице до получения частиц с удельной поверхностью 400–500 м<sup>2</sup>/кг. Полученный продукт используют для добавления к цементу. Разработанный способ пригоден для получения облицовочного кирпича, обладающего достаточной твердостью и стойкостью к атмосферным явлениям.

Еще одно решение экологических проблем, связанных с накоплением золы от сжигания ТБО, заключается в её плавлении и преобразовании в инертный шлак непосредственно на мусоросжигательном заводе. Это позволяет значительно снизить объем золы.

Плавление осуществляют в плазменно-термической печи, представленной на рисунке 16 [43].



**Рис. 16.** Схема плазменно-термической печи, где: 1 - графитовый электрод (катод); 2 - подовый электрод (анод); 3 - корпус печи; 4 - источник питания электрического тока; 5 - ванна расплава; 6 - золошлаковый расплав; 7 - емкость для слива переплавленного шлака.

**Fig. 16.** Diagram of a plasma-thermal furnace, where: 1 - graphite electrode (cathode); 2 - hearth electrode (anode); 3 - furnace body; 4 - electric current power source; 5 - melt bath; 6 - ash and slag melt; 7 - container for draining remelted slag.

Печь запускают с помощью дугового разряда, между электродами. Протекание тока по электродам, электрической дуге и расплава смеси шлака с летучей золой обеспечивает резисторный нагрев для переделки. Температура

расплава золы на сливе достигает 1350°C, достаточной для детоксикации диоксинов и фурана. Вторичная пыль, содержащая тяжелые металлы поступает в систему газоочистки. Утилизация золы ТБО переплавом непосредственно вблизи мусоросжигательного завода в печи, предлагаемой конструкции, позволит получить остеклованный экологически чистый шлам в виде крупного песка для использования в производстве строительных материалов.

Содержание активных кремниевых и алюминиевых соединений в золе ТБО определило главное направление ее утилизации, а именно, использование в цементном и бетонном производстве.

Возможность утилизации золы ТБО для расширения ассортимента продукции строительной отрасли, подтверждается разработанной технологией получения теплоизоляционной плиты [44]. Очищенную от металлических включений золу ТБО смешивают с порошком природного камня (промышленным твердым отходом) в массовом отношении (0,2–1):(0,2). К полученной смеси добавляют жидкое стекло, армирующий материал и воду в массовых частях:

– смешанный порошок	6
– жидкое стекло	2,5–12
– армирующий материал и вода	0,1–2

К смешанному раствору добавляют соляную кислоту, доводя рН до 1–4 в течение 10–15 мин, затем добавляют аммиачную воду, доводя рН до 8–11. Полученные смешанные золь-гели выливают в форму с волокнистым материалом, выдерживают при 15–60°C в течение 24–72 ч до образования гелеобразного материала. Затем добавляют этиловый спирт, погружают в проточную воду с температурой 10–45°C на 10–20 часов для затвердевания, после чего помещают в устройство для вакуумирования (0–0,02 Мпа), чтобы прижать к отвержденному телу геля соединения, содержащие кремний.

Полученная по такой технологии изоляционная плита не только обладает характеристиками энергосбережения, защиты окружающей среды и снижения выбросов, но также имеет ряд преимуществ: низкая теплопроводность, высокая термостойкость, коррозионная стойкость, устойчивость к старению, хорошая обрабатываемость, прочное соединение с цементными изделиями и т.п.

### ВЫВОДЫ

Наблюдаемый экспоненциальный рост объемов твердых бытовых отходов (ТБО) по всему миру вызывает серьезные опасения относительно экологических последствий. Существующие методы уменьшения объемов ТБО, включая сжигание на открытых свалках, приводят к выбросу в атмосферу метана, углекислого газа и других парниковых газов, что способствует изменению климата.

Сжигание ТБО даже при использовании систем улавливания образующихся вредных газов сопровождается образованием золы-уноса и кубовой золы. Эти виды золы содержат тяжелые металлы, хлориды и диоксины,

которые могут мигрировать и накапливаться в атмосфере, представляя угрозу для здоровья человека и окружающей среды.

В связи с этим, решение проблемы утилизации золы, образующейся при сжигании ТБО, требует разработки эффективных методов преобразования ее в экологически безопасные продукты. Первым шагом к этому должно стать проведение предварительной подготовки золы для минимизации рисков, связанных с ее хранением и использованием.

Анализ разработок и изобретений, посвященных предварительной подготовке золы и отобранных из большого количества патентной информации, позволяет нам сделать вывод о растущем интересе к улучшению уже известных методов.

Например, было установлено, что такие параметры, как температура, соотношение твердой и жидкой фаз и время выщелачивания, влияют на эффективность дехлорирования водой. Кроме того, изучено влияние физико-химических свойств растворителей и предложена многоступенчатость процесса, что позволяет увеличить степень извлечения хлора из золы-уноса.

Для снижения негативного воздействия диоксинов важную роль сыграло понимание механизма их разложения. Были разработаны технологии высокотемпературной, гидротермальной и низкотемпературной обработки, которые повышают эффективность детоксикации золы-уноса. Однако эти методы не лишены недостатков. Если первый метод требует большого расхода энергии, то во втором возникает необходимость очистки сточных вод.

Выделение тяжелых металлов сводится к получению материалов экологически приемлемых для захоронения либо ресурсного использования.

Заслуживает внимания широкий спектр применения золы твердых бытовых отходов (ТБО) в производстве строительных материалов, таких как бетон с повышенными прочностными характеристиками, кирпичи из геополимера, красный кирпич, раствор для оштукатуривания зданий методом распыления, микрокристаллическое стекло и вспененная керамика, огнеупорные материалы, гидравлическое связующее и другие. Использование золы ТБО обеспечивает экологические преимущества и способствует развитию строительной промышленности.

На сегодняшний день разработанные технологии вторичной переработки ТБО, хотя и не обеспечивают полный переход к экономике замкнутого цикла в утилизации отходов, свидетельствуют о возможности смягчения их вредного воздействия на окружающую среду.

В условиях возрастающего спроса на строительные материалы и активного развития технологий переработки отходов, твердые бытовые отходы могут стать перспективным сырьем для строительной индустрии в ближайшем будущем.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Callun Keith Purchase , Dhafer Manna Al Zulayq , Bio Talakatoa O'Brien, Matthew Joseph Kowalewski , Aydin Berenjian, Amir Hossein Tarighaleslami, & Mostafa Seifan. (2021). Circular Economy of Construction and Demolition Waste: A Literature Review on Lessons, Challenges, and Benefits. *Materials (Basel)*, 15(1), 76. <https://doi.org/10.3390/ma15010076>.
2. Al-Ghouti, M.A.; Khan, M.; Nasser, M.S.; Al Saad, K.; & Heng, O.E. (2020). Recent advances and applications of municipal solid wastes bottom and fly ashes: Insights into sustainable management and conservation of resources. *Environ. Technol. Innov*, 21, 101267. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101267>.
3. Siddiqua, A., Hahladakis, J.N., & Al-Attiya W.Ah. (2022). An overview of the environmental pollution and health effects associated with waste landfilling and open dumping. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(39), 58514–58536. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21578-z>.
4. Ram, C., Kumar, A., & Rani, P. (2021). Municipal solid waste management: A review of waste to energy (Wt E) approaches. *Bio Resource*, 16(2), 4275–4320. <https://doi.org/10.15376/BIORES.16.2.RAM>.
5. Poluektov, T.Yu. (2022). Circular economy as a promising concept in the field of waste recycling. *Moscow Economic Journal*, 8, 106–132. [in Russ.]. [https://doi.org/10.55186/2413046X\\_2022\\_7\\_8\\_491](https://doi.org/10.55186/2413046X_2022_7_8_491).
6. Shuo Yang, Amirhomayoun Saffarzadeh, Takayuki Shimaoka, & Takashi Kawano. (2014). Existence of Cl in municipal solid waste incineration bottom ash and dechlorination effect of thermal treatment. *J.of Hazardous Materials*, 267, 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.045>.
7. Ming Gao, Menglu Wang, Chuanfu Wu, Xiaona Wang, Yufei Yang, Shu Liu, Takayuki Shimaoka, & Qunhui Wang. (2020). Dechlorination of fly ash by hydrolysate of municipal solid waste leachate. *RSC Advances*, 10(44), 26397–26406. <https://doi.org/10.1039/D0RA03113E>
8. Li Weishi, Li Li, Wen Zhuoyu, Yan Dahai, Liu Meijia, Huang Qifei, Zhu Zhanheng. (2023). Degradation Mechanism of Dioxins in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash by Low-Temperature Thermal Treatment . *J. Research of Environmental Sciences*, 36(6), 1227–1235. <http://dx.doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2023.04.07>.
9. Weishi Li, Li Li, Zhuoyu Wen, Dahai Yan, Meijia Liu, Qifei Huang, Zhanheng Zhu. (2023). Removal of dioxins from municipal solid waste incineration fly ash by low 2 temperature thermal treatment: Laboratory simulation of degradation and ash 3 discharge stages. *Waste Manag.* 1:168:45–53. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.044>.
10. Bingru Zhang, Weixiao Zhou, Huangpu Zhao, Zhipeng Tian, Fengting Li, Yinan Wu. (2016). Stabilization/solidification of lead in MSWI fly ash with mercapto dendrimer Chelator. *Waste Management*, 50, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.001>.
11. Dongyang He, Hongyun Hu, Facun Jiao, Wu Zuo, Changqi Liu, Hao Xie, Lu Dong, Xinye Wang. (2023). Thermal separation of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash: A review. *Chemical Engineering Journal*, 467, 143344. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143344>.
12. Pat. 113441532, CN, 2021
13. Xiaofan Huang, Lei Wang, Xiaotao Bi, Dahai Yan, Jonathan W.C. Wong, Yuezhao Zhu. (2024). A novel combined process for enhancing soluble salt recovery and reducing pollutant diffusion in municipal solid waste incineration fly ash. *J. of Cleaner Production*, 450, 141892. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141892>.

14. Pat. 20240059613, US, 2024.
15. Tseng-Hsian Lin, Hung-Jung Siao, Sue-Huai Gau, Jen-Hwa Kuo, Ming-Guo Li, Chang-Jung Sun. (2023). Life-Cycle Assessment of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Recycling as a Feedstock for Brick Manufacturing. *Sustainability*, 15(13), 10284. <https://doi.org/10.3390/su151310284>
16. Pat. 117865643, CN, 2024.
17. Pat. 116549908, CN, 2023.
18. Boyu Chen, Priyadharshini Perumal, Farnaz Aghabeyk, Adeolu Adediran, Mirja Illikainen, Guang Ye. (2024). Advances in using municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash as precursor for alkali-activated materials: A critical review. *Resources, Conservation and Recycling*, 204, 107516. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107516>.
19. Jurgita Malaiškienė, Edmundas Spudulis, Rimvydas Stonys. (2023). Effect of Milled Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash on Cement Hydration and Mortar Properties. *Materials*, 16(6), 2528. <https://doi.org/10.3390/ma16062528>.
20. Yueheng Chen, Ming Zhao, Yi Lv, Zhao Jia Ting, Sheng Zhao, Zibiao Liu, Xiang Zhang, Yuanda Yang, Yan You, Wenyi Yuan. (2023). Utilization of municipal solid waste incineration fly ash as construction materials based on geopolymerization. *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 19, 200162. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2023.200162>
21. Pat.109748555, CN, 2019.
22. Pat. 115872600, CN, 2023.
23. Pat. 117945684, CN, 2024.
24. Pat. 113816410, CN, 2021.
25. Pat. 117164375, CN, 2023.
26. Pat. 114702244, CN, 2022.
27. Pat. 117385182, CN, 2023.
28. Pat. 117185686, CN, 2023.
29. Sanuja Samadith Panagoda, Hansa Ranasinghe, Vishwa Perera, Irukshi Sandunika, Gemal Tilanka, Saneeka Alwis, & Shashini Dilka. (2023). Cement Manufacturing Process and Its Environmental Impact. *J. Res. Technol. Eng.* 4(3), 161–168.
30. Kiwon Oh , Hongyan Ma , Haozhe Yi , Rui Kou , David Vollero , David Schmidenberg , & Yu Qiao. (2022). Structural parts based on Municipal-Solid-Waste incineration ashes. *J. Waste Management*, 150, 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.07.004>.
31. Roozbeh Feiz, Jonas Ammenberg, Leonard Baas, Mats Eklund, Anton Helgstrand & Richard Marshall. (2015). Improving the CO<sub>2</sub> performance of cement, part I: Utilizing life-cycle assessment and key performance indicators to assess development within the cement industry. *J. Clean. Prod.*, 98, 272–281. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.083>
32. Laura Annika Sormunen, Antti Kalliainen, Pauli Kolisoja, Riina Rantsi. (2017). Combining mineral fractions of recovered MSWI bottom ash: Improvement for utilization in civil engineering structures. *Waste Biomass Valorization*, 8, 1467–1478. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9656-4>
33. Pat. 113998910, CN, 2022.
34. Junchen Xiang, Jingping Qiu, Zehua Li, Junfeng Chen, Yuying Song. (2022). Ecofriendly treatment for MSWI bottom ash applied to supplementary cementing: Mechanical properties and heavy metal leaching concentration evaluation. *Construction and Building Materials*, 327, 127012. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127012>.
35. Chenglin Shi, Jia Li, Shuang Sun, Hong Han. (2022). Research on Pavement Performance of Cement-Stabilized Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash Base. *Materials*, 15(23), 8614. <https://doi.org/10.3390/ma15238614>.

36. Xiongwei Li, Yanwei Guo, Rahul Sharma, Amardeep Singh, Hao Zhang, Jiarui Zhang & Yu Fu. (2022). Utilization of Different Grain Size of Municipal Solid Waste Bottom Ash in High-Performance Mortars. *Sustainability*, 14(7), 4263. <https://doi.org/10.3390/su14074263>
37. Pat. 20210198151, US, 2024.
38. Pat. 404998, EP, 2022.
39. Pat. 113024143, CN, 2021
40. Pat. 20230303441, US, 2023.
41. Pat. 000 2814348, RU, 2024.
42. Pat. 117964261, CN, 2024.
43. Pat. 0002775593, RU, 2022.
44. Pat. 116986886, CN, 2023.



Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27012

**Локальные физико-химические свойства наночастиц**

*М. В. Гришин<sup>1</sup>✉, А. К. Гатин<sup>1</sup>, Н. В. Дохликова<sup>1</sup>, С. А. Озерин<sup>1</sup>,  
С. Ю. Сарвадий<sup>1</sup>, В. Г. Слуцкий<sup>1</sup>, В. А. Харитонов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Поступила в редакцию: 25.06.2024 г.; после доработки: 10.10.2024 г.; принята в печать: 15.10.2024 г.

**Аннотация** – Процессы взаимодействия газообразных реагентов с образованными из наночастиц металлов покрытиями, нанесенными на пиролитический графит, исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Показано, что физические и химические свойства области контакта наночастиц с подложкой и области наиболее удаленной от нее могут различаться. Одной из причин наблюдаемых эффектов является перенос электрического заряда между наночастицами и подложкой.

*Ключевые слова:* наночастицы, адсорбционные свойства, электрическое поле.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27012

**Local physico-chemical properties of nanoparticles**

*Maxim V. Grishin<sup>1</sup>✉, Andrey K. Gatin<sup>1</sup>, Nadezhda V. Dokhlikova<sup>1</sup>,  
Sergey A. Ozerin<sup>1</sup>, Sergey Yu. Sarvadii<sup>1</sup>, Vladislav G. Slutskii<sup>1</sup>, and  
Vasiliy Kharitonov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Received: June 25, 2024; Revised: October 10, 2024; Accepted: October 15, 2024

**Abstract** – The processes of interaction of gaseous reagents with coatings formed from metal nanoparticles deposited on pyrolytic graphite have been studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. It is shown that the physical and chemical properties of the area of contact of nanoparticles with the substrate and the area furthest from the first one may differ. One of the reasons for the observed effects is the transfer of electric charge between the nanoparticles and the substrate.

*Keywords:* nanoparticles, adsorption properties, electric field.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов повышения экологической безопасности предприятий химической промышленности является переход к использованию более эффективных производственных процессов, что позволит снизить количество выделяемых в окружающую среду вредных веществ. Среди возможных направлений дальнейшего развития промышленной химии можно выделить использование катализаторов, состоящих из наночастиц либо содержащих наноструктурированную фазу [1, 2]. Широкое применение находят катализаторы, включающие в свой состав наночастицы золота, никеля и платины. Так, наночастицы золота используются, например, при окислении CO, в реакции парового сдвига, синтезе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, окислении органических молекул, многочисленных реакциях гидрирования и др. [3]. Наночастицы никеля применяются в химических реакциях различного типа как замена более дорогих металлов, в медицине, в качестве сенсоров и т.д. [4]. Наночастицы платины используются во множестве химических процессов: нефтехимии, топливных элементах, автомобильных катализаторах и т.п. [5].

Однако, несмотря на многолетние исследования, до сих пор физико-химические свойства даже эффективно работающих в качестве катализаторов наносистем остаются во многом неизвестными, а существующие методы и подходы не позволяют ответить на вопросы, связанные с ролью единичных наночастиц. Нашим коллективом разработаны и успешно опробованы технологии диагностики физико-химических свойств нанесенных наночастиц с использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии [6]. Целью настоящего исследования являлось определение особенностей взаимодействия нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) единичных наночастиц золота, никеля и платины с тестовыми газами – H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

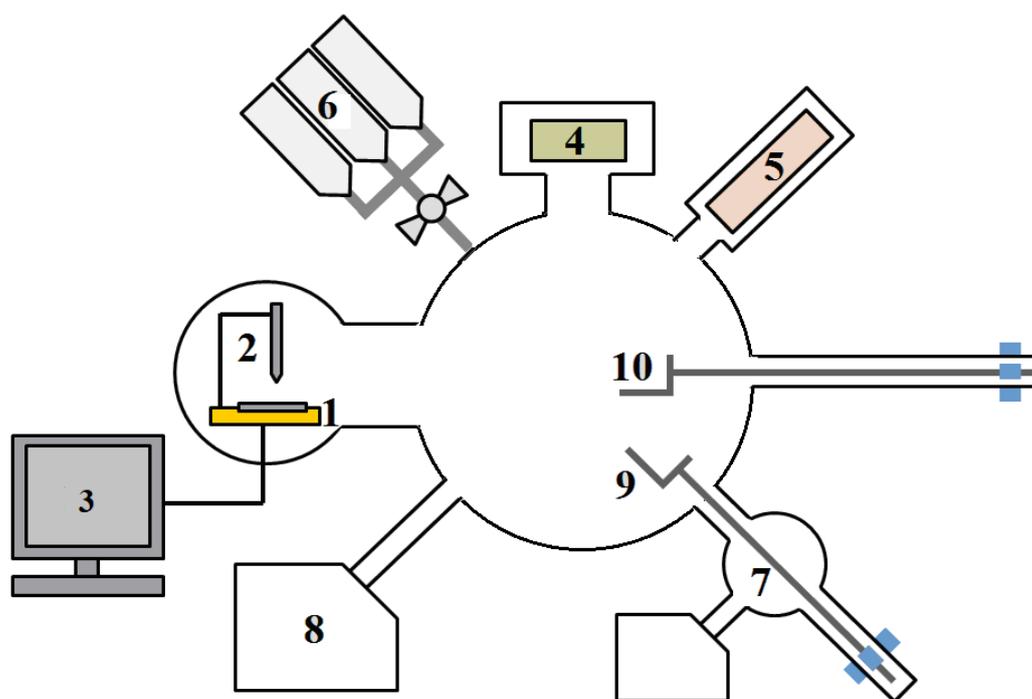
Наночастицы золота, никеля и платины нанесены на поверхность ВОПГ методом пропитки прекурсорами. Для этого на подложку наносили каплю прекурсора – водного раствора HAuCl<sub>4</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>) с концентрацией металла 2–2,5 мг/мл, сушили на воздухе и отжигали в условиях сверхвысокого вакуума в течение нескольких часов при T = 500–700 К. Температура образцов контролировалась путем сравнения цвета свечения образца с эталонной шкалой.

Исследование наноструктурированного покрытия проводили на сверхвысоковакуумной (СВВ) установке УСУ-4 (Россия) в составе сканирующего туннельного микроскопа Omicron VT (Германия), Оже-спектрометра Omicron (Германия), масс-спектрометра HAL 301 PIS (Великобритания) и вспомогательного оборудования для манипуляций с образцом и напуска газообразных реагентов (рис. 1). Давление остаточных газов в установке не превышает  $2 \cdot 10^{-10}$  торр.

В качестве основного инструмента для определения физико-химических свойств единичных наночастиц металлов (золота, никеля и платины)

использовался сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Изменения химического состава участков поверхности наночастиц после взаимодействия с тестовыми газами определяли по результатам спектроскопических измерений в СТМ – форме кривых туннельных спектров. Туннельные спектры без участка нулевого тока (S-образные) соответствуют частицам с металлическим электронным строением, а туннельные спектры с участком нулевого тока (Z-образные) – частицам с электронным строением полупроводника, причем ширина области нулевого тока соответствует ширине запрещенной зоны [7–11]. Эти данные сопоставляли с данными Оже-спектроскопии, что позволяло с большой точностью и высоким пространственным разрешением идентифицировать химический состав различных участков поверхности наночастиц.

На всех этапах эксперимента состав газовой среды в СВВ установке контролировали методом масс-спектропии. Во время экспериментов давление газообразных реагентов составляло  $1 \cdot 10^{-6}$  торр при температуре  $T = 293$  К. Величина экспозиции образца в газах измерялась в Ленгмюрах,  $1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$  торр·с.



**Рис. 1.** Схема сверхвысоковакуумной экспериментальной установки: 1 – образец, 2 – измерительная головка СТМ, 3 – система управления СТМ, 4 – ионная пушка, 5 – квадрупольный масс-спектрометр, 6 – система напуска газа, 7 – шлюзовая камера, 8 – магниторазрядный насос, 9, 10 – магнитные манипуляторы.

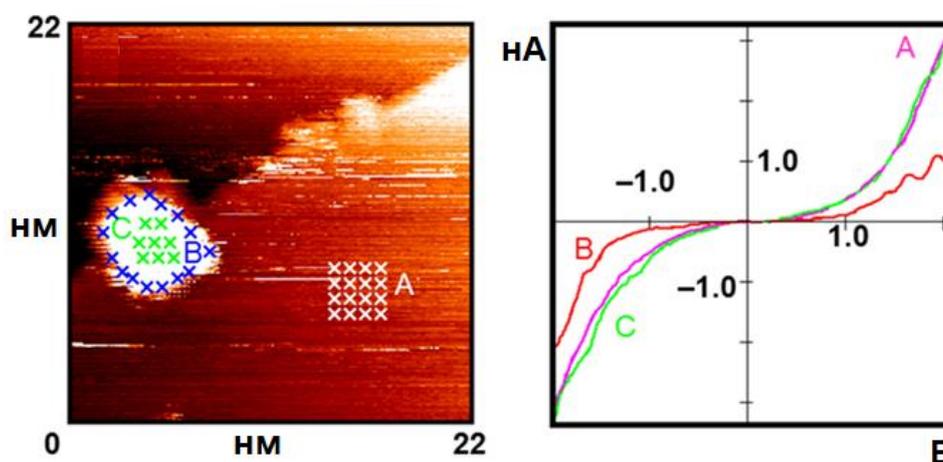
**Fig. 1.** Scheme of an ultrahigh vacuum experimental installation: 1 – sample, 2 – STM measuring head, 3 – STM control system, 4 – ion cannon, 5 – quadrupole mass spectrometer, 6 – gas inlet system, 7 – airlock chamber, 8 – magnetic discharge pump, 9, 10 – magnetic manipulators.

Квантово-химические расчеты осуществлялись в программном пакете QuantumEspresso [12] в рамках обобщенного градиентного приближения функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof [13] с параметризацией для твердых тел

[14] в ультрамягких псевдопотенциалах, построенных по Вандербильту [15]. В используемых моделях грани (100), (111), (110) и (211) были представлены slabами, состоящими из 45, 45, 48 и 48 атомов соответственно, что эквивалентно 5 атомным слоям для поверхностей (111) и (100) и 5–6 слоям для (110) и (211). Подложка – ВОПГ представлена 64-х атомным slabом, состоящим из двух слоев графена площадью  $8,6 \times 8,6 \text{ \AA}^2$ . Диффузия водорода на поверхностях золота и ВОПГ моделировалась с помощью алгоритма nudged elastic band [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что нанесенные на ВОПГ наночастицы золота не содержали примесей и обладали металлическим электронным строением. Размер наночастиц золота составляет 4–6 нм, высота – 1,5–2 нм. Ранее мы наблюдали, что при больших экспозициях в  $\text{H}_2$  (2000 Л и более) происходит трансформация электронного строения поверхности наночастицы золота от металлического к полупроводниковому [17]. После экспозиции наночастиц золота в  $\text{H}_2$  (50 Л,  $T = 300 \text{ K}$ ) на периферии наночастицы образовалась кольцевая область с полупроводниковым типом проводимости, соответствующая зоне адатомов водорода (рисунок 2, Z-образная кривая В), причем удаленная от периферии область наночастицы – вершина – сохранила свое исходное металлическое электронное строение (рис. 2, S-образная кривая С). Очевидно, что возможно перераспределение изначально равномерно распределенного по поверхности наночастицы золота адсорбированного водорода.



**Рис. 2.** Нанесенные наночастицы золота: слева – топографическое изображение, справа – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на изображении слева.

**Fig. 2.** Deposited gold nanoparticles: topography image on the left, tunnel spectra on the right. Curves A, B and C are measured at the points shown in the image on the left.

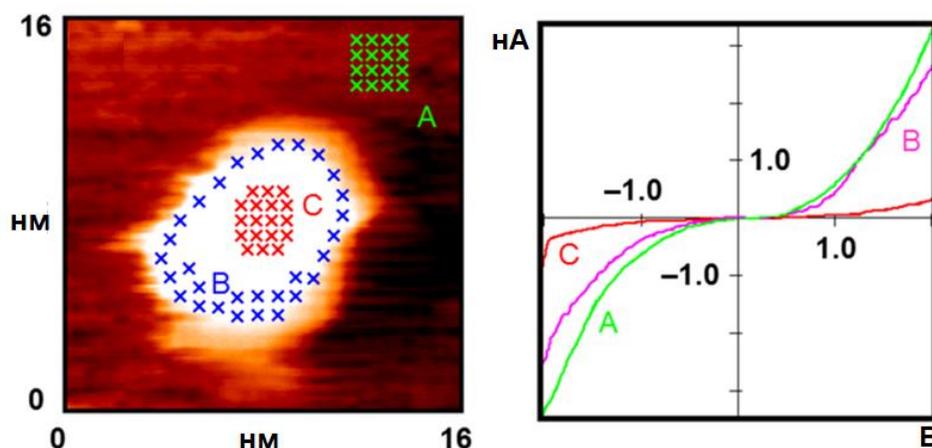
Значение барьера поверхностной диффузии атомов Н,  $E_{\text{diff}}$ , на различных гранях кристалла золота приведены в таблице 1. Как видно из представленных данных, значение этого параметра меняется в довольно широких пределах, но остается достаточно большим для того, чтобы диффузия атомарного водорода по поверхности наночастиц имела место при  $T = 300 \text{ K}$ . Исходя из данных

таблицы 1, можно предположить, что более вероятна миграция не атомарного, а молекулярного водорода по поверхности наночастицы золота. При этом вблизи границы золото-ВОПГ происходила диссоциативная адсорбция молекул  $H_2$ . Именно такой механизм может обеспечить образование кольцевой полупроводниковой структуры на периферии наночастицы золота.

**Таблица 1.** Значение барьера поверхностной диффузии на различных гранях кристалла Au  
**Table 1.** The value of the surface diffusion barrier on different faces of the Au crystal

Индекс	100	111	110	112
$E_{diff}$ , эВ	0,74–0,98	0,59	0,17–0,42	1,06–2,00

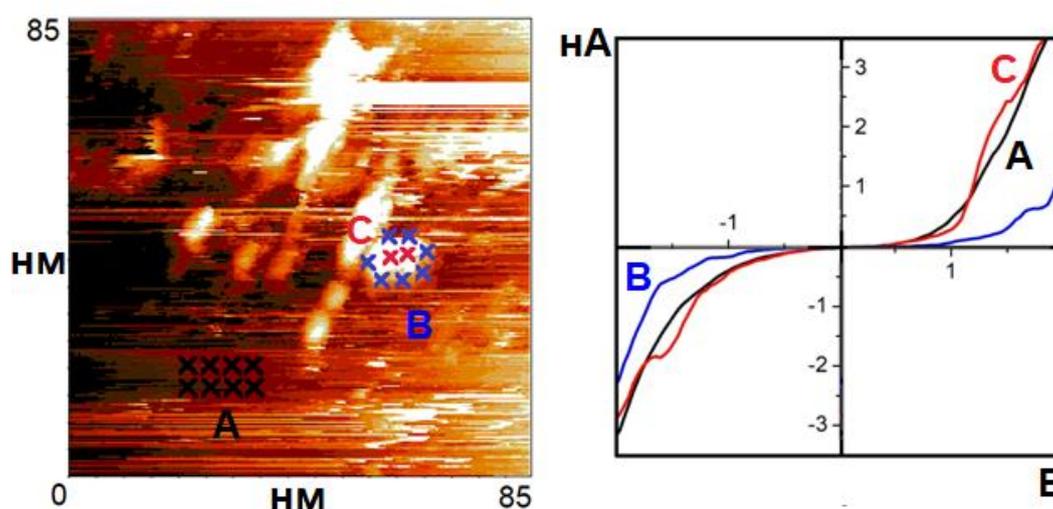
Образование областей на поверхности наночастиц никеля, различавшихся своими адсорбционными свойствами, наблюдалось при окислении частиц. Установлено, что после нанесения на ВОПГ частицы никеля округлой формы со средним латеральным диаметром 5–6 нм и высотой около 1 нм не содержали примесей и по своему электронному строению были близки к металлу. В результате экспозиции в  $O_2$  (50 Л) на поверхности наночастиц произошло образование оксидного слоя с шириной запрещенной зоны 1,1–1,8 эВ, что близко к ширине запрещенной зоны NiO [18]. На рисунке 3 представлены топографическое изображение изолированной никелевой наночастицы (слева) и туннельные спектры (справа), измеренные на различных участках поверхности образца: на ВОПГ, на периферии и вершине наночастицы. Оксид образовался только в той области, которая максимально удалена от интерфейса Ni-ВОПГ – на вершине наночастицы. Этой области соответствовали Z-образные туннельные спектры. Вдоль периферии наночастиц сохранилась область чистого металла. Измеренные на ней туннельные спектры имели S-образную форму.



**Рис. 3.** Нанесенные наночастицы никеля: слева – топографическое изображение, справа – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на изображении слева.  
**Fig. 3.** Deposited nickel nanoparticles: topography image on the left, tunnel spectra on the right. Curves A, B and C are measured at the points shown in the image on the left.

При взаимодействии окисленных наночастиц платины, нанесенных на ВОПГ, с  $N_2O$ ,  $H_2$  и  $CO$  также выявлены различия в адсорбционных свойствах периферийной области и вершины частиц. Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что на поверхности ВОПГ находились наночастицы, которые имели форму сплюснутой полусферы с характерным латеральным диаметром 4–8 нм и высотой 1–2 нм. Поверхность платины оказалась свободной от оксида, ее электронное строение – металлическое.

Топографическое изображение участка поверхности образца с наночастицами платины и туннельные спектры, измеренные после выдержки в  $N_2O$  (экспозиция – 40 Л,  $T = 300$  К) представлены на рисунке 4. Форма измеренных в различных точках поверхности образца туннельных спектров показала, что в результате взаимодействия платины с  $N_2O$  на периферии наночастицы образовался слой оксида  $PtO_2$ , возможно, с дефицитом атомов кислорода, которому соответствовали Z-образные туннельные спектры с шириной участка нулевого тока 1,6-1,8 эВ [19]. В то же время вершина наночастицы осталась свободной от оксида (рис. 4).



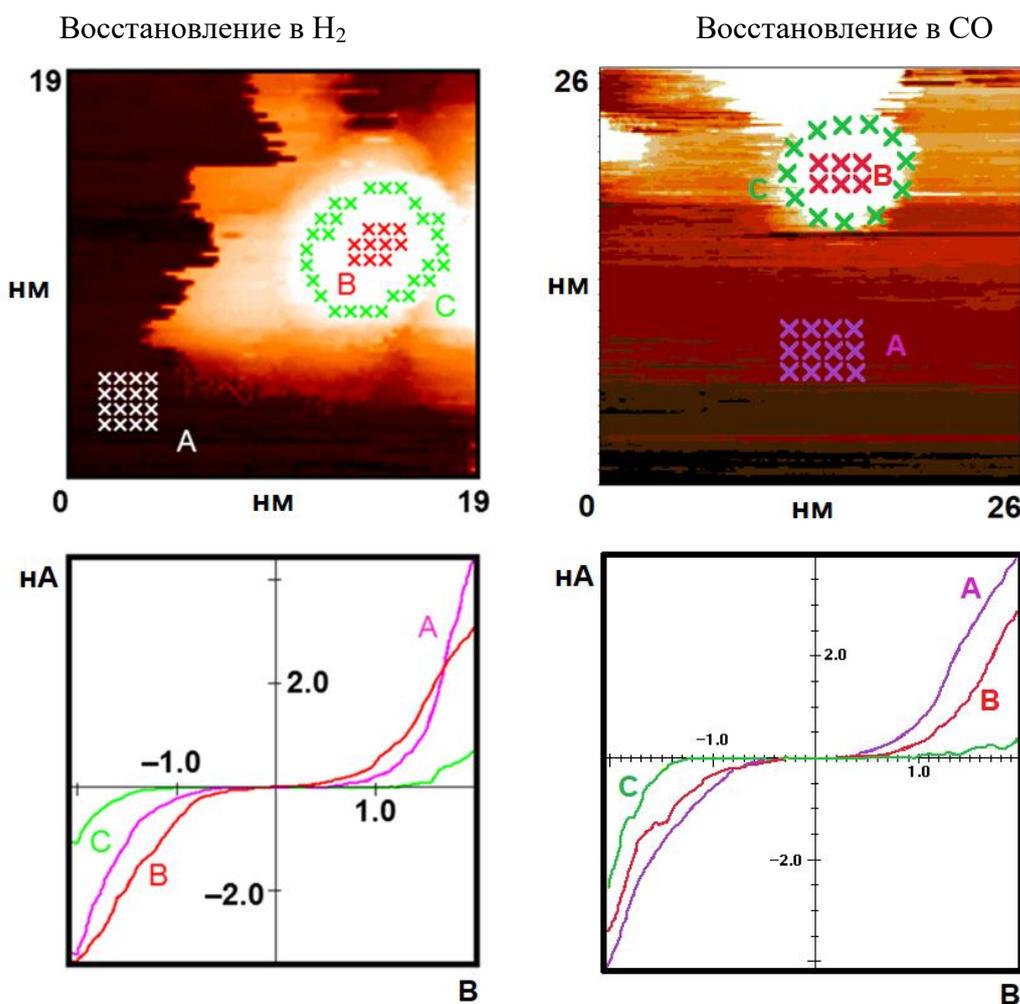
**Рис. 4.** Нанесенные наночастицы платины: слева – топографическое изображение, справа – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на изображении слева

**Fig. 4.** Deposited platinum nanoparticles: topography image on the left, tunnel spectra on the right. Curves A, B and C are measured at the points shown in the image on the left

Дальнейшая выдержка образца в  $N_2O$  (суммарная экспозиция – 200 Л,  $T = 300$  К) привела к полному окислению поверхности наночастиц Pt. Ранее мы изучали окисление наночастиц платины молекулярным кислородом [20]. Было установлено, что  $O_2$  окисляет поверхность наночастиц Pt только при  $T = 750$  К и экспозиции 2000 Л. Такие различия в условиях окисления связаны с тем, что величина энергии связи O-O в молекуле  $O_2$  составляет 498 кДж/моль, в то время как в молекуле  $N_2O$  величина энергии связи N-O – 167 кДж/моль.

При восстановлении полностью окисленной наночастицы платины также выявлена зависимость результатов взаимодействия тестовых газов от удаленности от интерфейса ВОПГ-металл. На рисунке 5 приведены

топографические изображения и туннельные спектры, измеренные после экспозиции образца в  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . При взаимодействии полностью покрытой оксидом наночастицы платины с  $\text{H}_2$  (экспозиция – 200 Л) и  $\text{CO}$  (экспозиция – 100 Л) центральная часть частицы восстанавливалась, т.е. форма туннельных спектров трансформировалась от Z-образной к S-образной, а на периферии оксид сохранялся, т.к. там изменения формы кривых туннельных спектров не происходило. Поскольку наблюдаемые закономерности не зависят от восстановителя, можно утверждать, что они связаны со стабильностью оксида платины. Квантово-химические расчеты показали, что энергия связи Pt-O на вершине наночастицы составляет около 4 эВ, тогда как на периферии – 4,4 эВ.



**Рис. 5.** Восстановление окисленных наночастиц платины с помощью  $\text{H}_2$  (слева) и  $\text{CO}$  (справа). Вверху – топографическое изображение, внизу – туннельные спектры. Кривые А, В и С измерены в точках, показанных на топографических изображениях над туннельными спектрами.

**Fig. 5.** Reduction of oxidized platinum nanoparticles using  $\text{H}_2$  (left) and  $\text{CO}$  (right). At the top there is a topography image, at the bottom there are tunnel spectra. Curves A, B and C are measured at the points shown in the topography images above the tunnel spectra.

Приведенные выше результаты позволяют предположить, что причиной неоднородности адсорбционных и реакционных свойств наночастиц металлов (золота, никеля и платины) является зарядение наночастиц за счет

взаимодействия с подложкой (ВОПГ). Действительно, работа выхода из электрона,  $\phi$ , из углерода составляет 4,7 эВ, из металлов: золота –  $\phi_{Au} = 5,1$  эВ, никеля –  $\phi_{Ni} = 5-5,3$  эВ и платины –  $\phi_{Pt} = 5,3$  эВ [21]. Эксперименты и оценки показывают, что характерное значение перенесенного на наночастицу электрического заряда составляет 1–2 заряда электрона. Учитывая, что электронное строение подповерхностной части наночастиц остается металлическим, можно предположить, что дополнительный заряд локализуется на интерфейсе частица-подложка. Таким образом, наиболее сильный эффект от дополнительного электрического заряда должен проявляться именно на прилегающей к ВОПГ периферийной области наночастицы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при использовании метода пропитки на поверхности ВОПГ образуются округлые наночастицы золота, никеля и платины диаметром 4–8 нм и высотой до 2 нм. Их электронное строение соответствует электронному строению металла. Анализ результатов взаимодействия нанесенных на ВОПГ наночастиц Au, Ni, Pt с тестовыми газами ( $H_2$ , CO,  $N_2O$ ) показал, что адсорбционные свойства поверхности частиц не одинаковы. Можно выделить две области: близкую к интерфейсу графит-металл периферийную зону и наиболее удаленную от интерфейса вершину, взаимодействие в которых с тестовыми газами протекает по-разному. Причина наблюдаемых эффектов заключается в перераспределении электронной плотности между наночастицами и подложкой.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.*

### ACKNOWLEDGEMENT

*The work was performed within the framework of the state assignment of the SRCCP RAS.*

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

Список литературы:

1. Piumetti M., Bensaid S. (eds.) (2021). Nanostructured Catalysts for Environmental Applications. Springer International Publishing, Cham.
2. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. (2021). Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы. *Журнал физической химии*, 95(3), 348–373. <https://doi.org/10.31857/S0044453721030183>
3. Catherine L., & Olivier P. Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology. (2012). Imperial College Press.

4. Jaji N.-D., Lee H.L., Hussin M.H., Akil H.Md, Zakaria M.R., & Othman M.B.H. (2020). Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1456–1480. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0109>.
5. Watanabe Y. (2018). Catalysis of Pt Clusters on Metal Oxide. Editor(s): Klaus Wandelt. Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Elsevier. 398–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12983-X>.
6. Патент на изобретение RU 2610383 C1, 2017.
7. I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Scanning Tunneling Microscopy (1994). Ed. Guntherodt H.J., Wiesendanger R. Berlin: Springer.
8. Binnig G., Rohrer H., Berber C., & Weibel E. (1982). Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* 40(2). 178–180. <https://doi.org/10.1063/1.92999>.
9. Meyer E., Hug H.J., & Bennewitz R. (2004). Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer.
10. Hamers R. J., & Wang Y. J. (1996). Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces. *Chem. Rev.* 96(4). 1261–1290. <https://doi.org/10.1021/cr950213k>
11. Hamers R.J., Tromp R.M., & Demuth J.E. (1986). Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.* 56(18). 1972–1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>.
12. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. (2009). Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 21. 395502: 1–19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
13. Perdew J.P., Burke K., & Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77(18). 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
14. Perdew J., Ruzsinsky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., & Burke K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100. 13640: 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
15. Vanderbilt D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.* 41(11). 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
16. Henkelman G., Uberuaga B.P., & Jónsson H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 113(22). 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
17. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. (2015). Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота. *Кинетика и катализ.* 56(4). 539–546. <https://doi.org/10.7868/S0453881115040085>.
18. <https://studfile.net/preview/1867498/page/6/>. (дата обращения 07.10.2024).
19. Yang Y., Sugino C., & Ohno T. (2012). Band gap of  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> from first-principles. *AIP Advances* 2, 022172. <https://doi.org/10.1063/1.4733348>
20. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Кулак А.И. (2018). Физико-химические свойства наночастиц, взаимодействие нанесенных наночастиц платины с газообразными реагентами. *Кинетика и катализ.* 59(2). 224–230. <https://doi.org/10.7868/S0453881118020107>.
21. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. (1991). Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат.

## References:

1. Piumetti M., Bensaïd S. (eds.) (2021). Nanostructured Catalysts for Environmental Applications. Springer International Publishing, Cham.
2. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Shilina M.I., Golubina E.V., Maslakov K.I., Krotova I.N., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Udalova O.V., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., & Gurevich S.A. (2021). Laser electrodispersion of metals for the synthesis of nanostructured catalysts:

- achievements and prospects. *Russian journal of physical chemistry A*. 95(3). 451–474. <https://doi.org/10.1134/S0036024421030171>.
3. Catherine L., & Olivier P. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. (2012). Imperial College Press.
  4. Jaji N.-D., Lee H.L., Hussin M.H., Akil H.Md, Zakaria M.R., & Othman M.B.H. (2020). Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1456–1480. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0109>
  5. Watanabe Y. (2018). Catalysis of Pt Clusters on Metal Oxide. Editor(s): Klaus Wandelt. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier. 398–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12983-X>.
  6. Pat. RU 2610383 C1, 2017.
  7. I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Scanning Tunneling Microscopy (1994). Ed. Guntherodt H.J., Wiesendanger R. Berlin: Springer.
  8. Binnig G., Rohrer H., Berber C., & Weibel E. (1982). Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* 40(2). 178–180. <https://doi.org/10.1063/1.92999>.
  9. Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. (2004). *Scanning Probe Microscopy*. Berlin: Springer.
  10. Hamers R. J., Wang Y. J. (1996). Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces. *Chem. Rev.* 96(4). 1261–1290. <https://doi.org/10.1021/cr950213k>.
  11. Hamers R.J., Tromp R.M., & Demuth J.E. (1986). Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.* 56(18). 1972–1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>.
  12. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. (2009). Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 21. 395502: 1–19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
  13. Perdew J.P., Burke K., & Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77(18). 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
  14. Perdew J., Ruzsinsky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., & Burke K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100. 13640: 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
  15. Vanderbilt D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.* 41(11). 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
  16. Henkelman G., Uberuaga B.P., & Jónsson H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 113(22). 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
  17. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Shub B.R., Kulak A.I., & Nikolaev S.A. (2015). Adsorption and interaction of hydrogen and oxygen on the surface of separate crystalline gold nanoparticles. *Kinetics and catalysis.* 56(4). 532–539. <https://doi.org/10.1134/S0023158415040084>.
  18. <https://studfile.net/preview/1867498/page/6/>. (accessed 07.10.2024)
  19. Yang Y., Sugino C., & Ohno T. (2012). Band gap of  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> from first-principles. *AIP Advances* 2, 022172. <https://doi.org/10.1063/1.4733348>
  20. Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Y., Slutskii V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R., & Kulak A.I. (2018). Physicochemical properties of nanoparticles: interaction of supported platinum nanoparticles with gaseous reactants. *Kinetics and catalysis.* 59(2). 196–202. <https://doi.org/10.1134/S0023158418020088>.
  21. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. et al.; Eds. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z. (1991). *Physical quantities: reference book*. M.: Energoatomizdat.



## Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27013

**DFT-моделирование адсорбции водорода на нанесенных на графит наночастицах никеля, платины и палладия***Е. И. Руденко<sup>1</sup>, Н. В. Дохликова<sup>1</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, М. В. Гришин<sup>1</sup>*✉

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г; после доработки: 20.11.2024 г.; принята в печать: 22.11.2024 г.

**Аннотация** – Проведено DFT-моделирование адсорбции водорода на наночастицах Ni, Pt и Pd на графите. Рассчитывались энергии связи 13-атомных металлических кластеров на графите с различными дефектами с атомарным водородом. Исследовалось изменение плотности состояний атомов металлов при взаимодействии с этим адатомом. Платиновый кластер имеет наиболее активную вершину. Для палладиевого и никелевого кластеров вся поверхность реакционноспособна. Все приведенные выше выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, наночастицы, никель, платина, палладий, водород, графит, адсорбция, квантово-химическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия.

## Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27013

**DFT Modeling of Hydrogen Adsorption on Nickel, Platinum and Palladium Nanoparticles Deposited on Graphite Substrates***Ekaterina I. Rudenko<sup>1</sup>, Nadezhda V. Dokhlikova<sup>1</sup>, Andrey K. Gatin<sup>1</sup>, and Maxim V. Grishin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Received: October 20, 2024; Revised: November 20, 2024; Accepted: November 22, 2024

**Abstract** – DFT modeling of hydrogen adsorption on Ni, Pt and Pd nanoparticles on graphite has been performed. The binding energies of 13-atomic metal clusters on graphite with various defects with atomic hydrogen were calculated. The change in the density of states of metal atoms during interaction with this atom was studied. The platinum and nickel clusters has the most active top. For a palladium and nickel clusters, the entire surface is reactive. All the above conclusions are consistent with the results of experimental studies.

*Keywords:* density functional theory, nanoparticles, nickel, platinum, palladium, hydrogen, graphite, adsorption, quantum chemical modeling, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие водорода с переходными металлами – одно из базовых явлений во многих химических процессах. Оно играет важную роль, в частности, в гидрировании, дегидрировании и гидрогенолизе, и большинство этих реакций происходит на гетерогенных катализаторах на основе именно переходных металлов [1]. Например, наноструктурирование платины позволило расширить ее использование в качестве катализатора, в том числе для окисления CO [2–7] и реакций гидрирования [8] при комнатной температуре и нормальном давлении. В реакциях органического синтеза широко используется и никель, в частности в виде катализатора «никеля Ренея» [9], а использование наночастиц палладия открывает новые возможности в водородной энергетике благодаря их уникальной способности по диффундированию и хранению водорода в подповерхностной области как в чистом виде [10], так и в сплавах с никелем [11].

Исследование поверхностей нанесенных наночастиц осложняется синергизмом физико-химических свойств частиц и подложек. Один из подходов к их исследованию - разделение факторов изменения электронной и атомной структур, например, разности энергий Ферми наночастицы и подложки и ближайшего окружения активных центров наночастицы [12]. Для поверхностей переходных металлов в качестве «электронного» дескриптора часто используются параметры, полученные из модели центра d-зоны Норскова.

Наиболее оптимальным методом расчетов атомной и электронной структур нанесенных наночастиц металлов является моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT), поскольку позволяет рассчитывать атомные структуры, включающие в себя до 150 атомов с разумными вычислительными затратами. В данной работе путем совместного использования *ab initio* моделирования и натурального эксперимента с атомным разрешением удалось установить и исследовать взаимосвязь между изменением электронной структуры модели наночастицы и адсорбционными характеристиками реальных наночастиц Ni, Pt, Pd, измеренных в экспериментах с применением сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС).

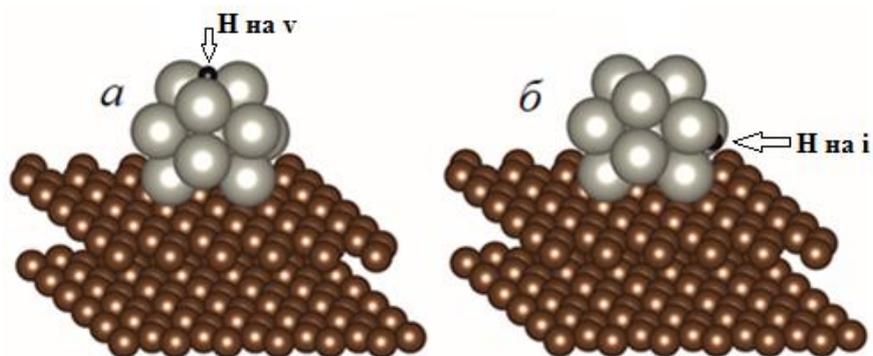
## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантово-химическое моделирование наносистем, имитирующих наночастицы Ni, Pt и Pd на графите, проводилось в рамках теории функционала плотности с использованием свободных программных пакетов Quantum Espresso (QE) [13] и OpenMX (OMX) [14]. Расчеты в QE произведены в приближении LDA в ультрамягком псевдопотенциале с функционалом Пердю-Зингера и энергией обрезания 39 Ry. В OMX наборы атомноцентрированных

базисных функций были взяты из документации к программному пакету и примерно соответствовали базису на основе double-zeta слеттеровских орбиталей. Намагниченность всех систем принималась равной нулю, а состояния адсорбатов – основными. Параметры моделирования были выбраны на основе тестовых расчетов.

Исходная модель наночастиц представляла собой 13-ти атомный икосаэдрический изомер кластеров металлов. Данная модель является удобной в моделировании вследствие своей симметрии, однако для всех исследованных металлов обладает сравнительно высокой энергией. Более характерной структурой 13-атомных кластеров Ni, Pt и Pd является структура фрагментов fcc решетки, например, кубооктаэдров. Атомная структура икосаэдрических моделей рассчитывалась при фиксированном положении всех атомов подложки.

Для каждой системы  $Me_{13}$ -графит/графит с дефектами взаимодействие с адсорбатом (атомом водорода) было рассчитано с оптимизацией атомов металла и без таковой, что позволило оценить влияние подвижности атомов металлов на энергии связей с адатомами. Под оптимизацией атомной структуры подразумевается поиск координат атомов, при которых система, состоящая из этих атомов, имеет наименьшее значение энергии. В нашем случае оптимизировались расстояния между атомами внутри системы, в том числе от поверхности металла до адсорбата. Дополнительных ограничений наложено не было. Для каждой системы проводилось моделирование двух положений атомов адсорбата (сайтов): в окрестности интерфейса кластер-графит *i* и на вершине кластера, вдали от интерфейса, *v* (рис. 1).



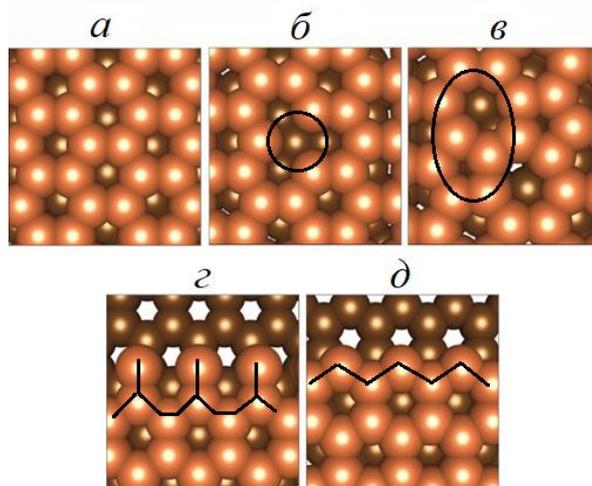
**Рис. 1.** Выбранные сайты адсорбции атома H: а – *v*, б – *i* 13-атомного кластера на подложке графита без дефектов.

**Fig. 1.** Selected sites of adsorption of the H atom: а – *v*, б – *i* of a 13-atom cluster on a graphite substrate without defects.

Модель подложки представляла собой пластину (слаб) графита, состоящую из двух графеновых плоскостей, содержащих по 72 атома углерода. Площадь поверхности слаба примерно 14x13 Å. Расстояние между плоскостями графена внутри слаба после оптимизации атомной структуры с варьированием параметров ячейки равно 4.34 Å. Величина вакуумного зазора составляла 14.5 Å.

В описываемых исследованиях рассматривались следующие дефекты подложки: вакансия атома углерода, дефект 5/7 и обрывы плоскостей графена

типов «кресло» и «зигзаг» (рис. 2). Атомная структура верхней плоскости графена была дополнительно оптимизирована без варьирования параметров ячейки для устранения напряжений в структуре при соблюдении единообразия размеров расчетной ячейки.



**Рис. 2.** Атомная структура подложки графита. а – без дефектов, б – с вакансией, в – с дефектом 5/7, г – с обрывом плоскости графена типа «кресло», д – с обрывом плоскости графена типа «зигзаг».

**Fig. 2.** The atomic structure of the graphite substrate. a – without defects, b – with a vacancy, c – with a defect 5/7, d – with a break in the plane of graphene of the “armchair” type, e – with a break in the plane of graphene of the “zigzag” type.

Методика исследований включала в себя расчет энергий связей с адсорбатами, а также построение плотностей состояний атомов кластеров вблизи центров адсорбции. Во всех системах энергии связывания с адсорбатами рассчитывались по формуле:

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{системы с адсорбатом}} - E_{\text{системы}} - E_{\text{адсорбата}}$$

На всех графиках спроектированных плотностей состояний уровень Ферми центрировался по нулю на оси энергии. В экспериментах по исследованию адсорбции водорода на поверхности металлических наночастиц с применением СТМ использовались малые напряжение смещения  $U$ . При этом измерялись зависимости проводимости туннельного контакта от приложенного к нему напряжения  $I(U)$  (вольт-амперные характеристики, ВАХ). Если матричный элемент связывания волновых функций зонда и атома поверхности  $M$ , аппроксимировать усредненным по области туннельного контакта значением и считать, что плотность состояний зонда,  $\rho_{\text{tip}}(0)$ , не имеет особенностей в окрестности уровня Ферми, то туннельный ток (и проводимость контакта) определяется только плотностью состояний образца,  $\rho_{\text{sample}}(\epsilon)$ ,  $\epsilon$  – энергия:

$$I(U) = \text{const} \cdot M \cdot \rho_{\text{tip}}(0) \int_{-eU}^0 \rho_{\text{sample}}(\epsilon) d\epsilon$$

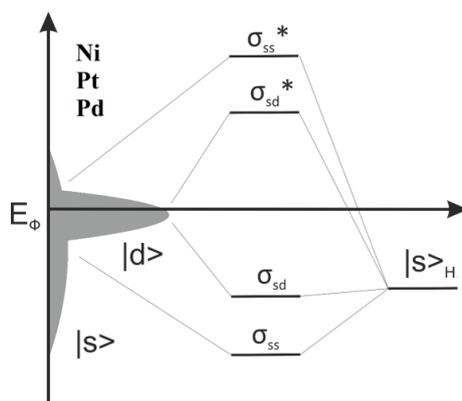
Сопоставляя измеренные в СТМ после экспозиции в водороде и кислороде локальные ВАХ и рассчитанные для соответствующих адсорбционных комплексов плотности состояний можно не только объяснить результаты эксперимента, но и получить новую информацию о физико-химических свойствах наночастиц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Свободные кластеры Ni<sub>13</sub>, Pt<sub>13</sub> и Pd<sub>13</sub>*

Предварительно были исследованы адсорбционные свойства свободных кластеров металлов для определения влияния на них подложки – графита.

Согласно модели Норскова взаимодействие адсорбата с поверхностью d<sup>9</sup>-металлов включает в себя расширение уровня адатома при взаимодействии с s-зоной металла и образование связывающей и разрыхляющей орбиталей при взаимодействии с d-зоной [15]. У никеля, платины и палладия d-оболочка заполнена частично, вследствие чего адсорбционные комплексы Ni, Pt и Pd имеют заполненную связывающую и незаполненную разрыхляющую орбитали системы (рис. 3). Это является основной причиной того, что притяжение в них играет более значимую роль по отношению к отталкиванию.

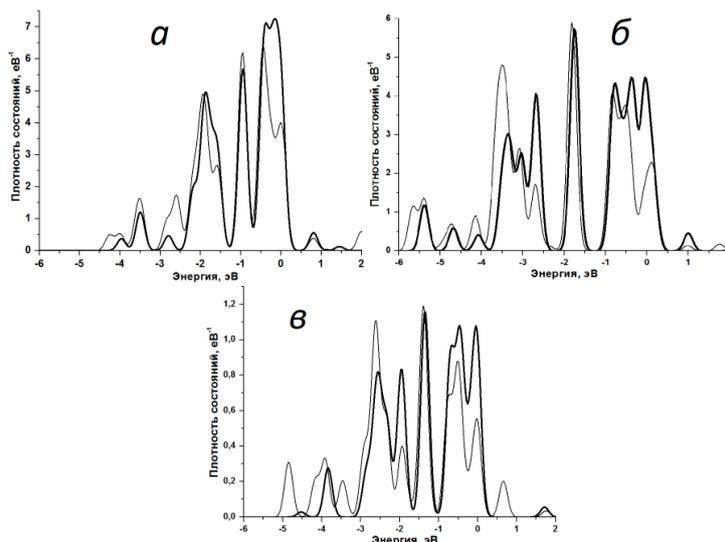


**Рис. 3.** Конфигурационная диаграмма адсорбционных комплексов Me<sub>13</sub> с адатомом H.

**Fig. 3.** Configuration diagram of Me<sub>13</sub> adsorption complexes with adatom H.

Изменения электронной структуры свободных 13-атомных кластеров никеля, платины и палладия при адсорбции водорода качественно идентичны. Плотность состояний вблизи уровня Ферми образована, в основном, d-электронами (рис. 4).

В случае адсорбции водорода на кластерах Ni<sub>13</sub> и Pd<sub>13</sub> энергии связей на различных активных центрах увеличиваются пропорционально росту координационного числа (КЧ) (табл. 1). Это указывает на наибольшую стабильность адсорбции адатомов на трехцентровых сайтах. Величины энергий связей водорода с кластером Pt<sub>13</sub> на разных сайтах увеличиваются при уменьшении координационного числа при том, что электронное строение адсорбционных комплексов платины, никеля и палладия качественно не отличается (рис. 3). Такая тенденция объясняется ростом величины интеграла перекрытия с увеличением атомного номера в одной группе, то есть  $|V|(\text{Ni}) < |V|(\text{Pd}) < |V|(\text{Pt})$ .



**Рис. 4.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Ni (а), Pt (б) и Pd (в); толстая линия – до адсорбции, тонкая – после адсорбции атома Н.

**Fig. 4.** Projected densities of states of the d-orbitals of Ni (a), Pt (b) and Pd (c) atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of the H atom.

Связь адсорбата с большим числом атомов, обладающих большим интегралом перекрывания, может приводить к небольшому сдвигу связывающей орбитали вниз, что уменьшает результирующую величину энергии связи [15]. Возможно, этот эффект проявился более заметно благодаря малому размеру кластера платины.

**Таблица 1.** Энергии связей свободных кластеров  $d^9$ -металлов с атомом водорода, эВ  
**Table 1.** Binding energies of free clusters of  $d^9$ -metals with a hydrogen atom, eV

КЧ	1	2	3
Ni <sub>13</sub>	-2,59	-3,02	-3,10
Pt <sub>13</sub>	-2,96	-2,96	-2,82
Pd <sub>13</sub>	-2,33	-2,78	-2,84

### **Кластеры Ni<sub>13</sub>, Pt<sub>13</sub> и Pd<sub>13</sub> на графите**

В результате расчетов было выявлено, что включение подложки в моделируемые системы оказывает сильное влияние на их адсорбционные свойства. Дефекты обрывов плоскостей графена вызывают нарушения первоначальной икосаэдрической симметрии кластеров, что вызывает отклонения от тенденций энергий связей с адатомами. Кластер Pt<sub>13</sub> претерпевает значительную деформацию уже на единичных дефектах графена, что, по-видимому, связано с большим различием параметров кристаллической решетки платины (2,75 Å) с графитом (1,43 Å). Кластеры никеля и палладия претерпевают сильную деформацию только на дефектах обрыва графита, так как их кристаллические решетки меньше отличаются от графитовой (Ni – 2,41 Å и Pd – 2,72 Å). Кластер Ni<sub>13</sub> претерпевает большую деформацию на графите с дефектом обрыва плоскости типа «зигзаг», остальные кластеры на дефекте обрыва типа «кресло». Полученные результаты моделирования (табл. 2) коррелируют с экспериментальными данными из работ, в которых было

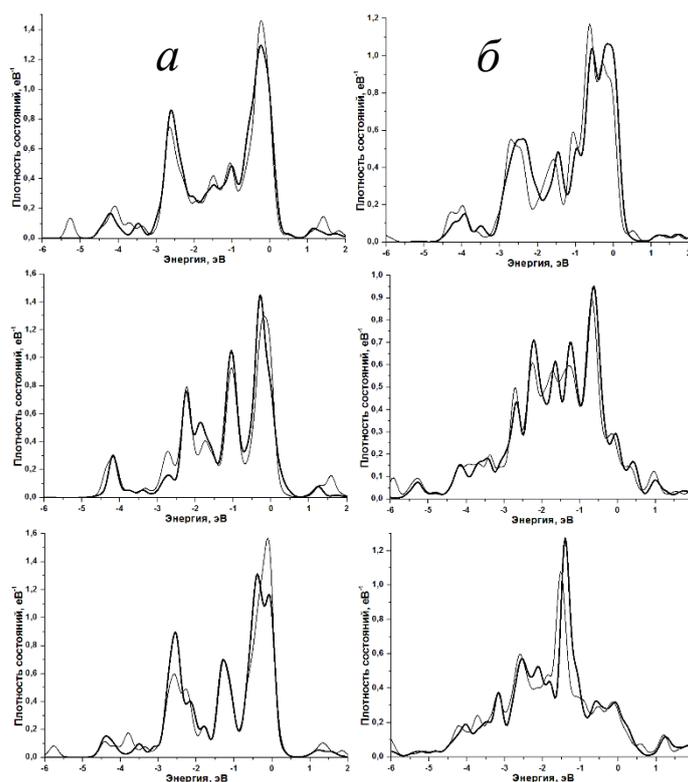
продемонстрировано, что металлические наночастицы концентрируются вблизи краев графеновых листов, образующих графитовую подложку [16, 17].

**Таблица 2.** Величины энергий связей 13-атомных кластеров металлов с графитом без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом 5/7 (3), обрывом плоскости графена типа “кресло” (4) и обрывом плоскости графена типа “зигзаг” (5), эВ.

**Table 2.** Values of binding energies of 13-atomic metal clusters with graphite substrates without defect (1), with vacancy (2), with defect 5/7 (3), breakage of the graphene plane of the “armchair” type (4) and breakage of the graphene plane of the “zigzag” type (5), eV.

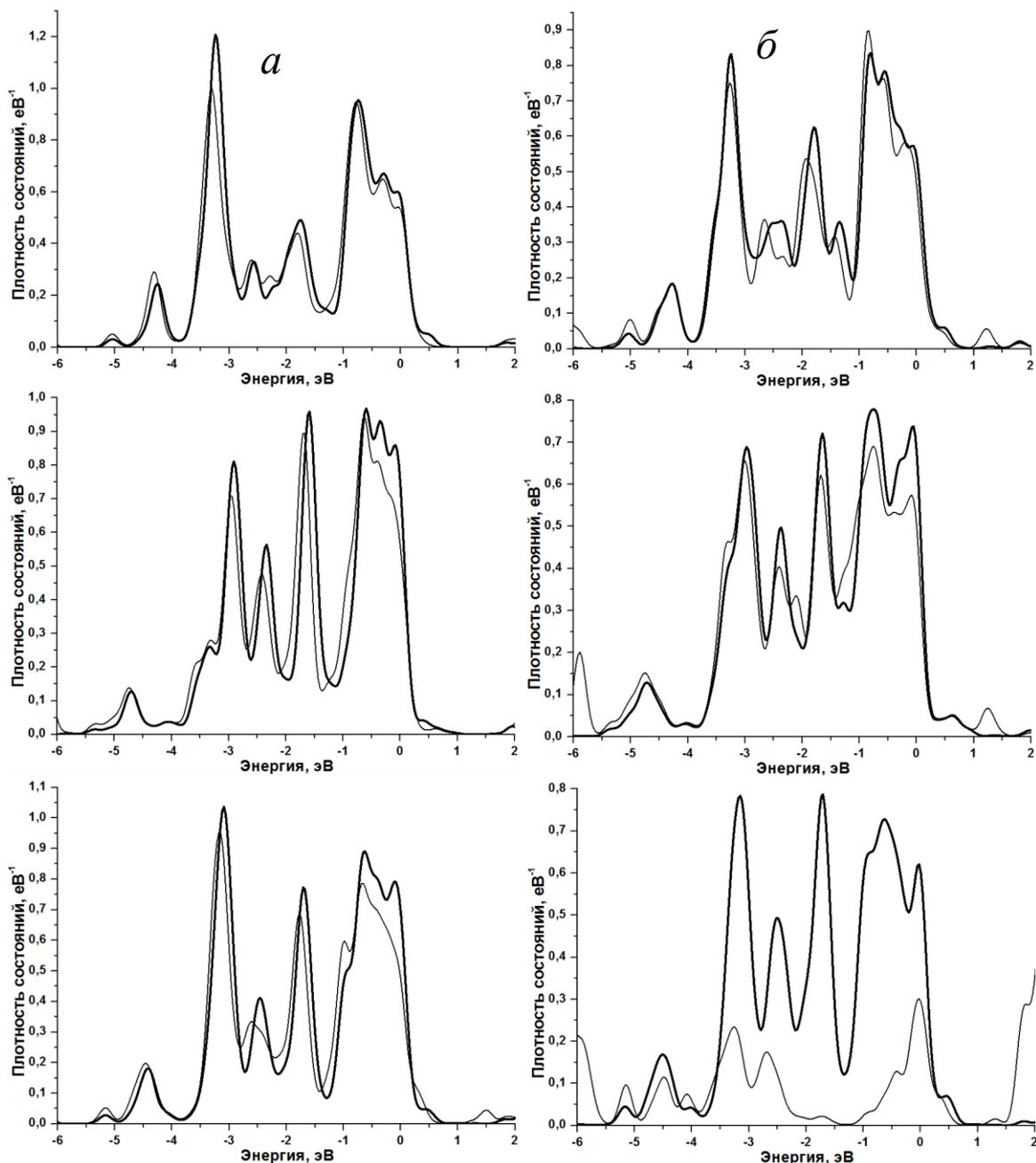
Подложка	1	2	3	4	5
Ni <sub>13</sub>	-0,51	-0,90	-0,51	-1,97	-2,18
Pt <sub>13</sub>	-0,36	-0,53	-0,44	-2,78	-1,94
Pd <sub>13</sub>	-0,37	-0,46	-0,39	-2,86	-2,13

Плотности состояний атомов никеля, платины и палладия в кластерах на графите практически не меняются при адсорбции водорода (рис. 5–7). Отличия проявляются в энергиях связей кластеров с адатомом Н. Как уже было сказано выше, дефекты обрывов плоскостей провоцируют сильную деформацию 13-атомных кластеров переходных металлов, в связи с чем при исследовании энергий связей их с адатомом водорода при выявлении тенденций кластеры на графите с дефектами обрывов плоскостей не учитывались.



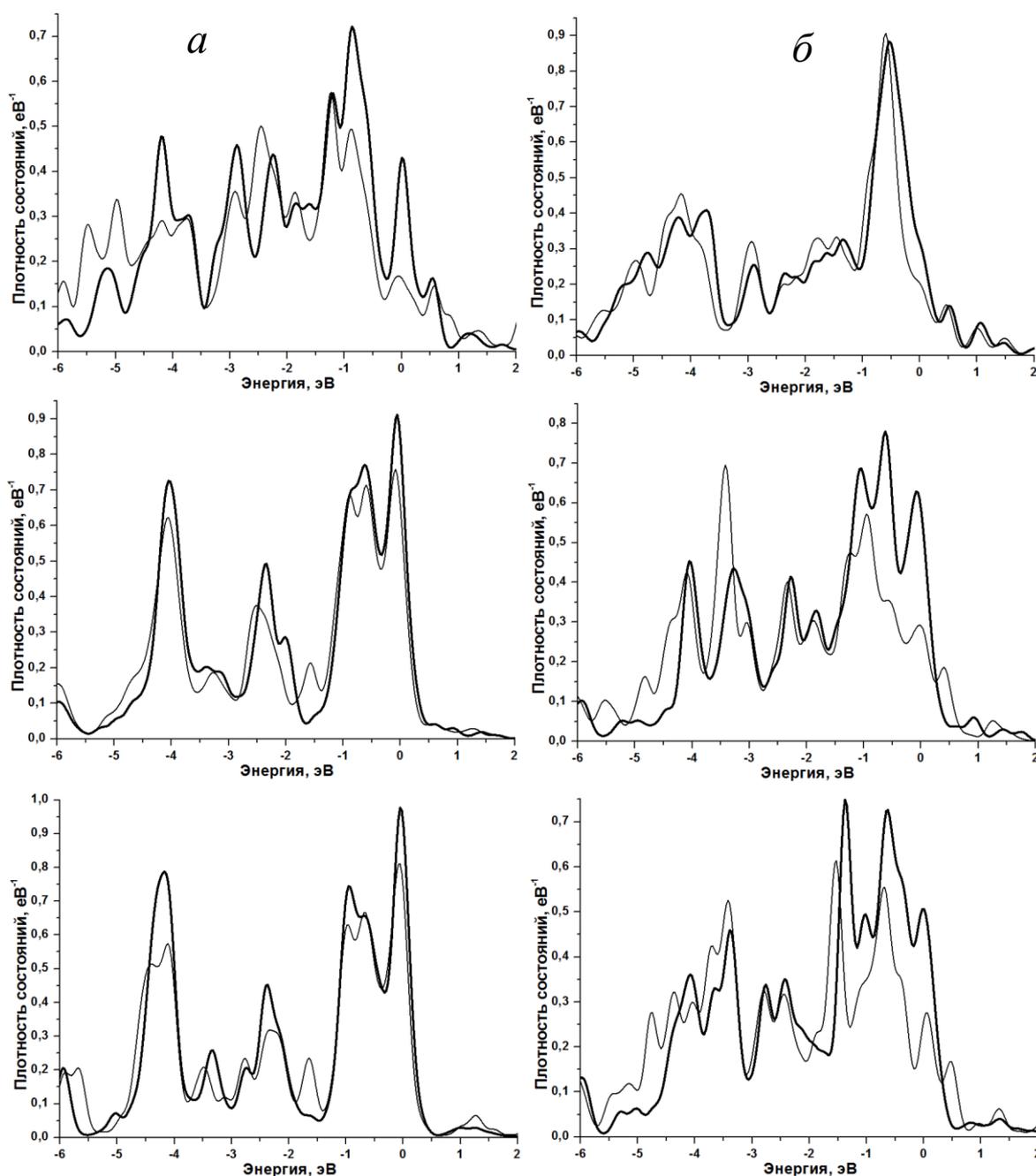
**Рис. 5.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Ni; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом 5/7.

**Fig. 5.** Projected densities of states of the d orbitals of Ni atoms; a thick line – before adsorption, a thin line – after adsorption of the H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second is graphite with a vacancy and the third is graphite with a defect 5/7.



**Рис. 6.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Pd; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом 5/7.

**Fig. 6.** Projected densities of states of the d orbitals of Pd atoms; a thick line – before adsorption, a thin line – after adsorption of the H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second is graphite with a vacancy and the third is graphite with a defect 5/7.



**Рис. 7.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Pt; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом 5/7.

**Fig. 7.** Projected densities of states of the d orbitals of Pt atoms; a thick line – before adsorption, a thin line – after adsorption of the H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second is graphite with a vacancy and the third is graphite with a defect 5/7.

Энергии связей кластера  $Ni_{13}$  с адатомом водорода на разных сайтах отличаются незначительно (табл. 3). Подвижность атомов металла практически не влияет на энергии связей с атомом Н, т.е. взаимодействие с адатомом практически не изменяет атомную структуру кластера  $Ni_{13}$ .

**Таблица 3.** Энергии связей атома Н с кластером Ni<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Ni, эВ

**Table 3.** Binding energies of the H atom with the Ni<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Ni atoms, eV

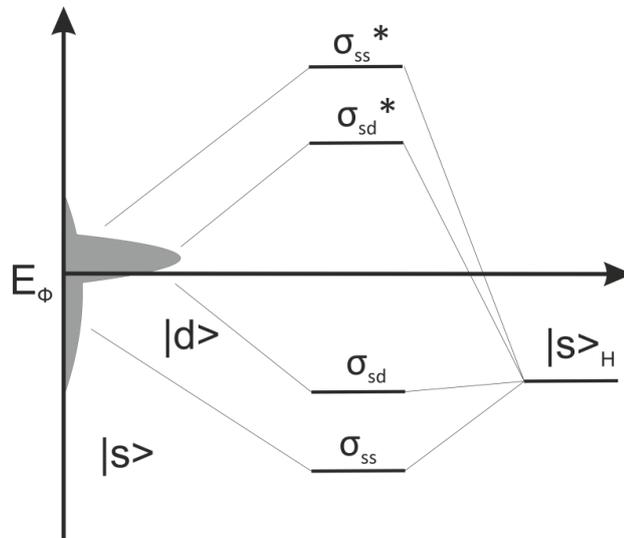
Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
Н	1	-4,35	-4,37	0,02	-4,21	-4,24	0,03
	2	-3,81	-4,41	0,60	-4,13	-4,20	0,07
	3	-4,48	-4,48	0,00	-4,24	-4,26	0,02
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2,90					

Согласно результатам расчетов более реакционноспособной у кластера платины на графите является вершина (табл. 4). Как было сказано выше, кластер платины при взаимодействии с подложкой подвергается довольно сильным изменениям атомной структуры. Также при исследовании свободного кластера было показано влияние отталкивательного взаимодействия на адсорбционные свойства кластера благодаря большой величине  $V_{ad}^2$ . По результатам расчетов действительно можно заключить, что более сильная связь с адсорбатами на вершине кластера будет являться следствием сужения и сдвига вверх d-состояний по сравнению с областью интерфейса, где d-состояния испытывают деформацию сжатия, приводящую к расширению и сдвигу вниз d-состояний. Таким образом адсорбция на интерфейсе описывается как взаимодействие состояний адсорбата с более широкими и низколежащими d-состояниями, а при адсорбции на вершине центр более узких d-состояний лежит выше (рис. 8). При сужении распределения d-состояний происходит опустошение разрыхляющих состояний по мере их продвижения через уровень Ферми, что и способствует увеличению величины энергии связи. Соответственно, расширение распределения d-состояний приводит к обратной тенденции: центр d-состояний сдвигает вниз, что заполняет разрыхляющие состояния и уменьшает энергию связи [18]. Включение подвижности атомов металла увеличивает энергии связей с водородом.

**Таблица 4.** Энергии связей атома Н с кластером Pt<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Pt, эВ

**Table 4.** Binding energies of the H atom with the Pt<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Pt atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
Н	1	-4,28	-4,32	0,04	-4,14	-4,21	0,07
	2	-4,38	-4,42	0,04	-4,03	-4,28	2,58
	3	-4,37	-4,60	0,23	-4,15	-4,19	0,04
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2.91					



**Рис. 8.** Конфигурационная диаграмма адсорбционного комплекса Pt<sub>13</sub> с адатомом Н при его адсорбции на вершине кластера.

**Fig. 8.** Configuration diagram of Pt<sub>13</sub> adsorption complex with adatom H at its adsorption on the top of the cluster.

Палладий проявляет усредненные между никелем и платиной свойства. Ранее он был подробно исследован в работе [19]. На кластере Pd отсутствует сильная деформация структуры, что, очевидно, является причиной равномерного распределения адсорбционных свойств по его поверхности без какого-либо выделения интерфейса и вершины (табл. 5). Включение подвижности атомов палладия практически во всех случаях незначительно увеличивает энергии связей с адсорбатом.

**Таблица 5.** Энергии связей атома Н с кластером Pd<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Pd [19], эВ

**Table 5.** The binding energies of the H atom with the Pd<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Pd atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
Н	1	-4,24	-4,28	0,04	-4,28	-4,33	0,05
	2	-4,32	-4,33	0,01	-4,27	-4,30	0,03
	3	-4,23	-4,28	0,05	-4,28	-4,30	0,02
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2.65					

Образование устойчивой связи при незначительных изменениях плотностей состояний атомов никеля, платины и палладия при адсорбции водорода не противоречит результатам экспериментальных исследований [20], в которых может происходить адсорбция атома Н, однако из-за незначительного изменения электронной структуры поверхности наночастиц d<sup>9</sup> металлов практически не фиксируется сканирующей туннельной спектроскопией в отличие от адсорбции атома кислорода, при которой наблюдается образование запрещенной зоны на вольт-амперных характеристиках нанесенных наночастиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Причиной сравнительно хороших адсорбционных свойств d<sup>9</sup>-металлов является частичное заполнение d-оболочки. Для всех трех наносистем Ni<sub>13</sub>-, Pt<sub>13</sub>-, Pd<sub>13</sub>-графит характерно незначительное снижение плотности состояний при адсорбции Н. Отличия заключаются в величинах энергий связей с адсорбатом. У кластеров Ni<sub>13</sub> и Pd<sub>13</sub> это увеличение значений с ростом координационного числа сайта. Обратная тенденция характерна для адсорбции водорода на кластере Pt<sub>13</sub>.

Присутствует корреляция между силой деформации кластера и влиянием подвижности атомов металла на энергии связей с адатомами. Для всех систем характерны большие энергии связей атомов Н с кластерами на подложке по сравнению со свободными кластерами. Дефекты обрывов плоскостей графита оказывают сильное влияние на первоначальную икосаэдрическую структуру кластеров, в результате чего тенденции адсорбции водорода нарушаются. Данные моделирования согласуются с результатами СТМ/СТС экспериментов.

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер государственной регистрации темы 122040500058-1).*

#### ACKNOWLEDGEMENT

*The work was performed within the framework of the state assignment of the FRCCP RAS (state registration number of the topic 122040500058-1)*

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

#### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

#### Список литературы:

1. Chorkendorff I. & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.*, Weinheim: Wiley-VCH.
2. Yu W., Porosoff M.D., & Chen J.G. (2012). Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 112(11), 5780 – 5817. <https://doi.org/10.1021/cr300096b>.
3. van Spronsen M.A., Frenkenb J.W.M. & Groot I.M.N. (2017). Observing the oxidation of platinum. *Nature Communications*, 8, Article number: 429. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z>
4. Cisternas J., Holmes P., Kevrekidis I.G. & Li X. CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models (2003). *The Journal of chemical physics*, 118(7), 3312–3328. <https://doi.org/10.1063/1.1531070>.
5. Śmiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J., & Czupryn K. (2018). CO oxidation over Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(2), 633–649. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1383-3>.
6. Baxter R.J. & Hu P.J. (2002). Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is Generally preferred. Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11), 4379–4381. <https://doi.org/10.1063/1.1458938>.
7. Горобинский Л.В., Фирсова А.А., Ефимова Н.Н., Корчак В.Н. (2006). Pt-содержащие катализаторы окисления СО на основе столбчатых глин. *Кинетика и катализ*, 47(3), 402–407.
8. Курунина Г.М., Бутов Г.М. и Безбабных М.В. (2016). Изучение кинетики гидрирования нитробензола на 1% рт катализаторах, содержащих Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Успехи современного естествознания*, 2, 28–31.
9. Антоневиц И.П., Каток Я.М., Нестерова С.В. (2006). Взаимодействие оксиранилциклопентаноизоксазолинов с бромистоводородной кислотой. *Труды белорусского государственного технологического университета. Серия 4. Химия и технология органических веществ*, 1(4), 8–11.
10. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., & Mavrikakis M. (2011). Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science*, 606(7-8), 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017>.

11. Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Сидоров И.М. и Яштулов Н.А. (2023). Снижение наводораживания материалов мембранно-электродных блоков генераторов водорода. *Тонкие химические технологии*, 18(5), 461–470. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>.
12. Kratzer P., Hammer B., & Nørskov J. (1996). Geometric and electronic factors determining the differences in reactivity of H<sub>2</sub> on Cu(100) and Cu(111). *Surface Science*, 359(1-3), 45–53. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00309-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00309-3).
13. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. (2017) Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>.
14. Ozaki, T., & Kino, H. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. (2004). *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.1951>.
15. Hammer B. & Norskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
16. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В. (2021). Морфология, электронное строение и адсорбционные свойства структурированного на наноуровне медно-никелевого покрытия, нанесенного на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. *Химическая физика*, 40(6), 3–9. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060042>.
17. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Кулак А.И. (2018). Физико-химические свойства наночастиц. взаимодействие нанесенных наночастиц платины с газообразными реагентами. *Кинетика и катализ*, 59(2), 224 –230. <https://doi.org/10.7868/S0453881118020107>.
18. Hammer B., & Nørskov J. K. (2000). Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Impact of Surface Science on Catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)45013-4).
19. Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В. (2023). Моделирование адсорбции водорода и кислорода на наночастицах палладия, расположенных на графитовой подложке с различными дефектами. *Химическая физика*, 42(7), 70–77. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070166>.
20. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. (2019). Структура, электронное строение и химические свойства покрытий на основе наночастиц золота и никеля на графите. *Химическая физика*, 38(1), 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>.

## References:

1. Chorkendorff I., & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH.
2. Yu W., Porosoff M.D. & Chen J.G. (2012). Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 112(11), 5780–5817. <https://doi.org/10.1021/cr300096b>.
3. van Spronsen M.A., Frenkenb J.W.M. and Groot I.M.N. (2017). Observing the oxidation of platinum. *Nature Communications*, 8. Article number: 429. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z>.
4. Cisternas J., Holmes P., Kevrekidis I.G. and Li X. (2003). CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models. // *The Journal of chemical physics*, 118(7), 3312–3328. <https://doi.org/10.1063/1.1531070>.
5. Śmiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J., Czupryn, K. (2018). CO oxidation over Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(2), 633–649. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1383-3>.

6. Baxter R.J. & Hu P.J. (2002). Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is Generally preferred. Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11), 4379–4381. <https://doi.org/10.1063/1.1458938>.
7. Gorobinskiy L., Firsova A., Efimova N., & Korchak V. (2006). Pt-containing pillared clay catalysts for CO oxidation. *Kinetics and Catalysis*, 47, 395–399. <https://doi.org/10.1134/S0023158406030116>.
8. Kurunina G.M., Butov G.M. & Bezbabnykh M.V. (2016). Study of the kinetics of nitrobenzene hydrogenation on 1% pt catalysts containing  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . *Successes of Modern Natural Science*, 2, 28–31. (in Russ.)
9. Antonevich I.P., Katok Ya.M. & Nesterova S.V. (2006). Interaction of oxiranylcyclopentanoisoxazolines with hydrobromic acid. *Proceedings of the Belarusian State Technological University. Series 4. Chemistry and Technology of Organic Substances*, 1(4), 8–11. (in Russ.)
10. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., & Mavrikakis M. (2012). Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science*, 606(7-8), 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017>.
11. Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Sidorov I.M., Yashtulov N.A. (2011). Reduction of hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies in hydrogen generators. *Fine Chemical Technologies*, 18(5), 461–470. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>.
12. Kratzer P., Hammer B., & Nørskov J. (1996). Geometric and electronic factors determining the differences in reactivity of  $\text{H}_2$  on Cu(100) and Cu(111). *Surface Science*, 359(1-3), 45–53. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00309-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00309-3).
13. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>.
14. Ozaki, T., & Kino, H. (2004). Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.1951>.
15. Hammer B. & Norskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
16. Gatin A., Sarvadiy S., Dokhlikova N., & Grishin M. (2021). Morphology, Electronic Structure, and Adsorption Properties of a Nanostructured Copper-Nickel Coating Applied to the Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 15, 367–372. <https://doi.org/10.1134/S1990793121030209>.
17. Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu., Slutskii V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R., & Kulak A.I. (2018). *Kinetics and Catalysis*, 59(2), 19–202. <https://doi.org/10.1134/S0023158418020088>.
18. Hammer B., & Nørskov J. K. (2000). Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Impact of Surface Science on Catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)45013-4).
19. Rudenko E.I., Dokhlikova N.V., Gatin A.K., Sarvadii S. Yu., & Grishin M.V. Simulation of hydrogen and oxygen adsorption on palladium nanoparticles located on a graphite substrate with various defects. (2023). *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 17(4), 845–852. <https://doi.org/10.1134/s1990793123040164>.
20. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2019). Atomic and Electronic Structure and Chemical Properties of Coatings Based on Gold and Nickel Nanoparticles Deposited on Graphite. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 13(1), 9–15. <https://doi.org/10.1134/S1990793118060167>.



## Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27014

**Квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на наночастицах золота и меди, нанесенных на графит**

*Е. И. Руденко<sup>1</sup>, Н. В. Дохликова<sup>1</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, С. А. Озерин<sup>1</sup>,  
М. В. Гришин<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г.; после доработки: 20.11.2024 г.; принята в печать: 22.11.2024 г.

**Аннотация** – Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на золотых и медных наночастицах на графите в рамках теории функционала плотности (DFT), в результате которого рассчитаны энергии связи металлических кластеров на графите с различными дефектами с атомарным водородом и изучено изменение плотности состояний атомов металлов при взаимодействии с этим адатомом. Для золота было выявлено большее уменьшение плотности состояний на границе металл-графит, для меди тенденций обнаружено не было. Все приведенные выше выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, наночастицы, золото, медь, водород, графит, адсорбция, квантово-химическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия.

## Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27014

**Quantum Chemical Modeling Of Hydrogen Adsorption On Gold And Copper Nanoparticles Deposited On A Graphite Substrate**

*Ekaterina I. Rudenko<sup>1</sup>, Nadezhda V. Dokhlikova<sup>1</sup>, Andrei K. Gatin<sup>1</sup>,  
Sergei A. Ozerin<sup>1</sup>, and Maxim V. Grishin<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [mvgrishin68@yandex.ru](mailto:mvgrishin68@yandex.ru)

Received: October 20, 2024; Revised: November 20, 2024; Accepted: November 22, 2024

**Abstract** – Quantum-chemical modeling of hydrogen adsorption on gold and copper nanoparticles on graphite was conducted within the framework of density functional theory (DFT). As a result, bonding energies of atomic hydrogen with metal clusters on graphite with various defects were calculated, and the change in the density of states of metal atoms during interaction with this adatom was studied. For gold, a greater decrease in the density of states at the metal-graphite

interface was observed, while no trends were found for copper. All the above conclusions are consistent with the results of experimental studies.

*Keywords:* density functional theory, nanoparticles, gold, copper, hydrogen, graphite, adsorption, quantum-chemical modeling, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы переходных металлов широко используются во многих химических процессах [1–3]. Например, даже химически инертное золото может проявлять каталитическую активность в наноструктурированном виде в реакциях гидрохлорирования [4], а наноструктуры на основе меди могут выступать в роли катализаторов реакции полимеризации [5] и при синтезе полупроводников [6].

Одним из подходов к исследованию поверхностей нанесенных наночастиц металлов может быть разделение факторов изменения электронной и атомной структур, например, разности энергий Ферми наночастицы и подложки и ближайшего окружения активных центров наночастицы [7]. Для поверхностей переходных металлов в качестве «электронного» дескриптора часто используются параметры, полученные из модели центра d-зоны Норскова. Однако ее использование для малых наноструктур сопряжено с возможными отклонениями, так как поверхности малых кластеров существенно не однородные и имеют большое количество атомов с разнообразным координационным окружением. В таком случае при исследовании является продуктивным метод поиска общих качественных «электронных» тенденций с разделением и учетом оставшихся «геометрических» факторов [8, 9].

Наиболее оптимальным методом расчетов параметров нанесенных наночастиц переходных металлов является моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT), поскольку дает возможность рассчитывать атомные структуры, включающие в себя до 150 атомов с разумными вычислительными затратами. В данной работе совместное использование *ab initio* моделирования и натурального эксперимента с атомным разрешением позволило исследовать взаимосвязь между изменением электронной структуры модели наночастицы и адсорбционными характеристиками реальных наночастиц золота и меди, измеренных в экспериментах с применением сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

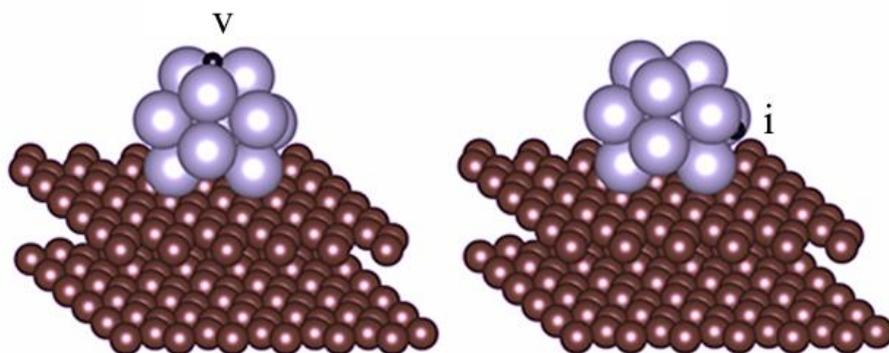
Квантово-химическое моделирование наносистем, имитирующих наночастицы золота и меди, нанесенные на графитовую подложку, проводилось в рамках теории функционала плотности с использованием свободных программных пакетов Quantum Espresso (QE) [10] и OpenMX (OMX) [11]. При расчетах в QE использовано приближение LDA в ультрамягком псевдопотенциале с функционалом Пердью-Зингера (PZ) и энергией обрезания 39 Ry. В OMX наборы атомноцентрированных базисных функций были взяты из документации к программному пакету и примерно соответствовали базису

на основе double-zeta слеттеровских орбиталей. Намагниченность всех систем принималась равной нулю, а состояния адсорбатов – основными. Параметры моделирования были выбраны на основе тестовых расчетов.

Исходная модель наночастиц - 13-ти атомный икосаэдрический изомер кластеров металлов. Данная модель является удобной в моделировании вследствие своей симметрии, однако для всех исследованных металлов обладает сравнительно высокой энергией.

Атомная структура икосаэдрических моделей рассчитывалась при фиксированном положении всех атомов подложки. Поскольку данная работа посвящена, в том числе, исследованию влияния подложки на электронную структуру адсорбционного комплекса, полученные наносистемы Me<sub>13</sub>-графит/графит с дефектами, соответствующие локальному энергетическому минимуму, удовлетворяли поставленным задачам.

Для каждой системы Me<sub>13</sub>-графит/графит с дефектами взаимодействие с адсорбатом, атомом водорода, было рассчитано с оптимизацией атомов металла и без таковой. Сравнение величин энергий связи в этих двух случаях позволило оценить влияние подвижности атомов металлов на энергии связей с адатомами. Под оптимизацией атомной структуры подразумевается поиск координат атомов, при которых система, состоящая из этих атомов, имеет наименьшее значение энергии. В нашем случае оптимизировались расстояния между атомами внутри системы, в том числе от поверхности металла до адсорбата. Дополнительных ограничений наложено не было. Для каждой системы проводилось моделирование двух положений атомов адсорбата (сайтов): в окрестности интерфейса кластер-графит *i* и на вершине кластера, вдали от интерфейса, *v* (рис. 1).



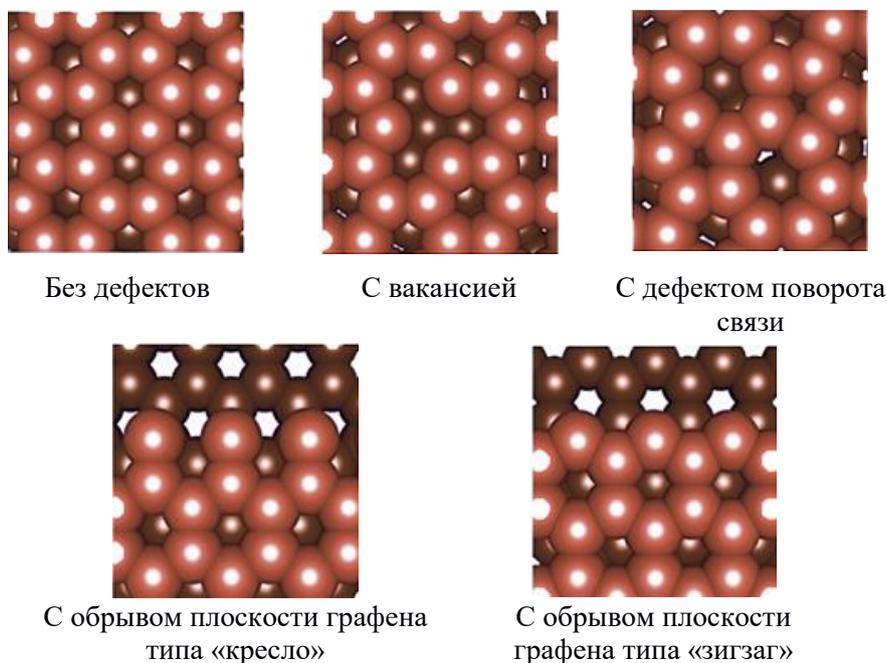
**Рис. 1.** Выбранные сайты адсорбции атома Н: *v* и *i* 13-атомного кластера на графите без дефектов.

**Fig. 1.** Selected adsorption sites of H atom: *v* and *i* of 13-atom cluster on defect-free graphite substrate.

Модель подложки представляла собой пластину (слаб) графита, состоящую из двух графеновых плоскостей, содержащих по 72 атома углерода. Площадь поверхности слаба примерно 14x13 Å. Расстояние между плоскостями графена внутри слаба после оптимизации атомной структуры с варьированием параметров ячейки равно 4,34 Å. Величина вакуумного зазора составляла 14,5 Å.

В описываемых исследованиях рассматривались следующие дефекты

подложки: вакансия атома углерода, дефект поворота связи C-C (дефект 5/7, дефект Стоуна-Уэльса) и обрывы плоскостей графена типов «кресло» и «зигзаг» (рис. 2). Во всех случаях атомная структура первой плоскости графена была дополнительно оптимизирована без варьирования параметров ячейки для устранения напряжений в структуре при соблюдении единообразия размеров расчетной ячейки.



**Рис. 2.** Атомная структура графита.

**Fig. 2.** Atomic structure of graphite substrate.

Методика исследований включала в себя расчет энергий связей с адсорбатами, а также построение плотностей состояний атомов кластеров вблизи центров адсорбции. Во всех системах энергии связывания с адсорбатами рассчитывались по формуле:

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{системы с адсорбатом}} - E_{\text{системы}} - E_{\text{адсорбата}}$$

На всех графиках спроектированных плотностей состояний уровень Ферми центрировался по нулю на оси энергии. В экспериментах по исследованию адсорбции водорода на поверхности металлических наночастиц с применением СТМ использовались малые напряжение смещения  $U$ . При этом измерялись зависимости проводимости туннельного контакта от приложенного к нему напряжения  $I(U)$  (вольт-амперные характеристики, ВАХ). Если матричный элемент связывания волновых функций зонда и атома поверхности,  $M$ , аппроксимировать усредненным по области туннельного контакта значением и считать, что плотность состояний зонда,  $\rho_{\text{tip}}(0)$ , не имеет особенностей в окрестности уровня Ферми, то туннельный ток (и проводимость контакта) определяется только плотностью состояний образца,  $\rho_{\text{sample}}(\epsilon)$ ,  $\epsilon$  – энергия:

$$I(U) = \text{const} \cdot M \cdot \rho_{tip}(0) \int_{-eU}^0 \rho_{sample}(\varepsilon) d\varepsilon$$

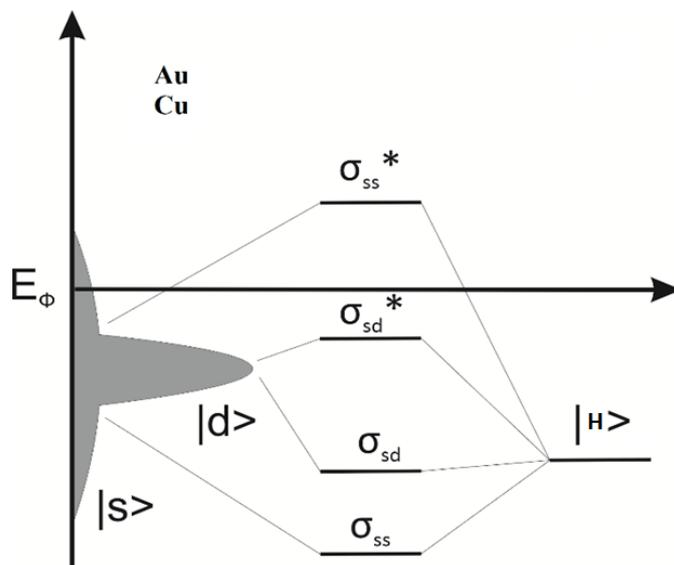
Сопоставляя измеренные в СТМ после экспозиции в водороде локальные ВАХ и рассчитанные для соответствующих адсорбционных комплексов плотности состояний можно не только объяснить результаты эксперимента, но и получить новую информацию о физико-химических свойствах наночастиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Свободные кластеры $Au_{13}$ и $Cu_{13}$

Предварительно были исследованы адсорбционные свойства свободных кластеров металлов для определения влияния на них графита.

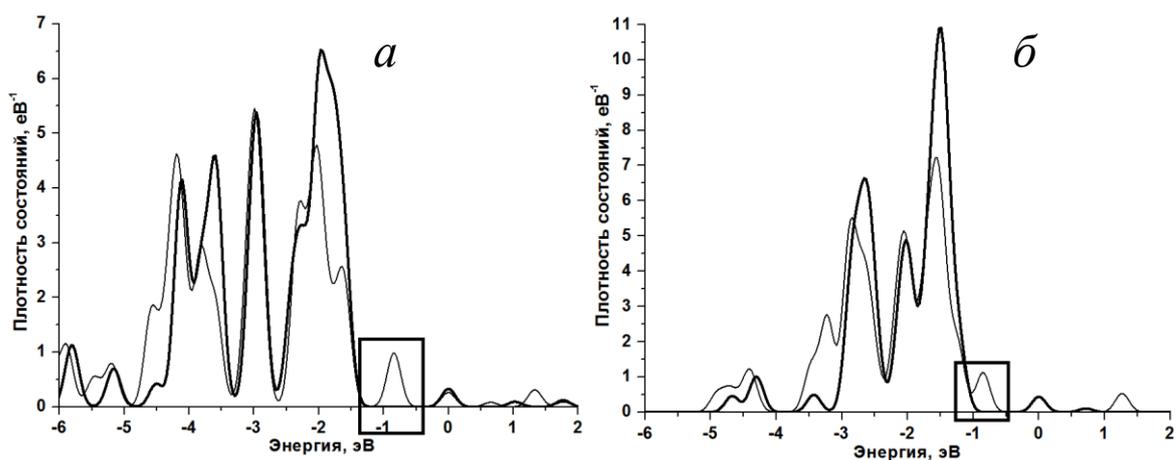
Согласно модели Норскова, взаимодействие адсорбата с поверхностью  $d^{10}$ -металлов включает в себя расширение уровня атома при взаимодействии с s-зоной металла и образование связывающей и разрыхляющей орбиталей при взаимодействии с d-зоной [11]. У золота и меди d-оболочка заполнена полностью и располагается ниже уровня Ферми, в то время как s-зона заполнена частично (рис. 3). Вследствие этого у адсорбционных комплексов появляется заполненная разрыхляющая орбиталь, оказывающая значительное влияние на стабильность адсорбции H на Au и Cu.



**Рис. 3.** Конфигурационная диаграмма адсорбционных комплексов  $Me_{13}$  с адатомом H.

**Fig. 3.** Configuration diagram of adsorption complexes of  $Me_{13}$  with H adatom.

Изменения плотностей состояний s- и d-орбиталей золота и меди качественно одинаковы и выражаются в сдвиге плотностей d-состояний вниз по оси энергии (рис. 4). На плотностях состояний разрыхляющая орбиталь представлена отдельным небольшим пиком чуть выше  $-1$  эВ. s-оболочка заполнена наполовину, поэтому плотности состояний атомов Au и Cu вблизи уровня Ферми образованы в основном s-орбиталями.



**Рис. 4.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Au (а) и Cu (б); толстая линия – до адсорбции, тонкая – после адсорбции атома H.

**Fig. 4.** Plotted densities of states of d-orbitals of Au (a) and Cu (b) atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of H atom.

При адсорбции атома водорода на кластере  $\text{Au}_{13}$  энергия связи уменьшается при увеличении координационного числа (КЧ) (табл. 1). Снижение значений энергий связи связано с влиянием заполненного разрыхляющего состояния адсорбционного комплекса кластера золота и отталкивательного паулиевского взаимодействия, возникающего вследствие ортогонализации состояний адсорбата и золота при образовании общей орбитали [12]. Как известно, золото характеризуется наибольшим в ряду переходных металлов  $V_{\text{ad}}^2$ , что и является одним из факторов его инертности. Наименьшая энергия связи возникает на трехцентровом активном центре, где орбитали атома водорода перекрываются с орбиталями трех атомов золота, что увеличивает вклад отталкивательного взаимодействия. Минимальным перекрытием будет обладать одноцентровый активный центр с наибольшей величиной энергии связи.

**Таблица 1.** Энергии связей свободных 13-атомных кластеров золота и меди с атомом H, эВ  
**Table 1.** Bond energies of free 13-atom clusters of gold and copper with H atom, eV

КЧ	1	2	3
$\text{Au}_{13}$	-2,65	-2,49	-2,34
$\text{Cu}_{13}$	-2,31	-2,61	-2,63

Для адсорбции водорода на кластере  $\text{Cu}_{13}$  наблюдается увеличение значений энергий связей пропорционально росту координационного числа (табл. 1). Наиболее устойчивым является трехцентровый сайт. Очевидно, что здесь ключевую роль при образовании связи играет притяжение, а не отталкивание, так как большая энергия связи наблюдается при большем числе атомов меди в окрестности места адсорбции. Причиной является то, что медь имеет меньшую величину  $V_{\text{ad}}^2$  [12], что уменьшает вклад отталкивательного

взаимодействия в образовании адсорбционных комплексов.

Несмотря на схожее строение электронной структуры рассмотренных металлов адсорбционные свойства золота и меди значительно отличаются. Объединяет эти два металла факт полностью заполненных d-состояний, вследствие чего изменения плотностей состояний d-орбиталей для кластеров Au<sub>13</sub> и Cu<sub>13</sub> сравнительно одинаковы и выражаются в сдвиге плотности d-состояний вниз по оси энергии (рис. 4). Основная причина различий - величины матричных элементов связывания  $V_{ad}^2$ , оказывающие значительное влияние на энергии связей с адсорбатами.

### *Кластеры Au<sub>13</sub> и Cu<sub>13</sub> на графите*

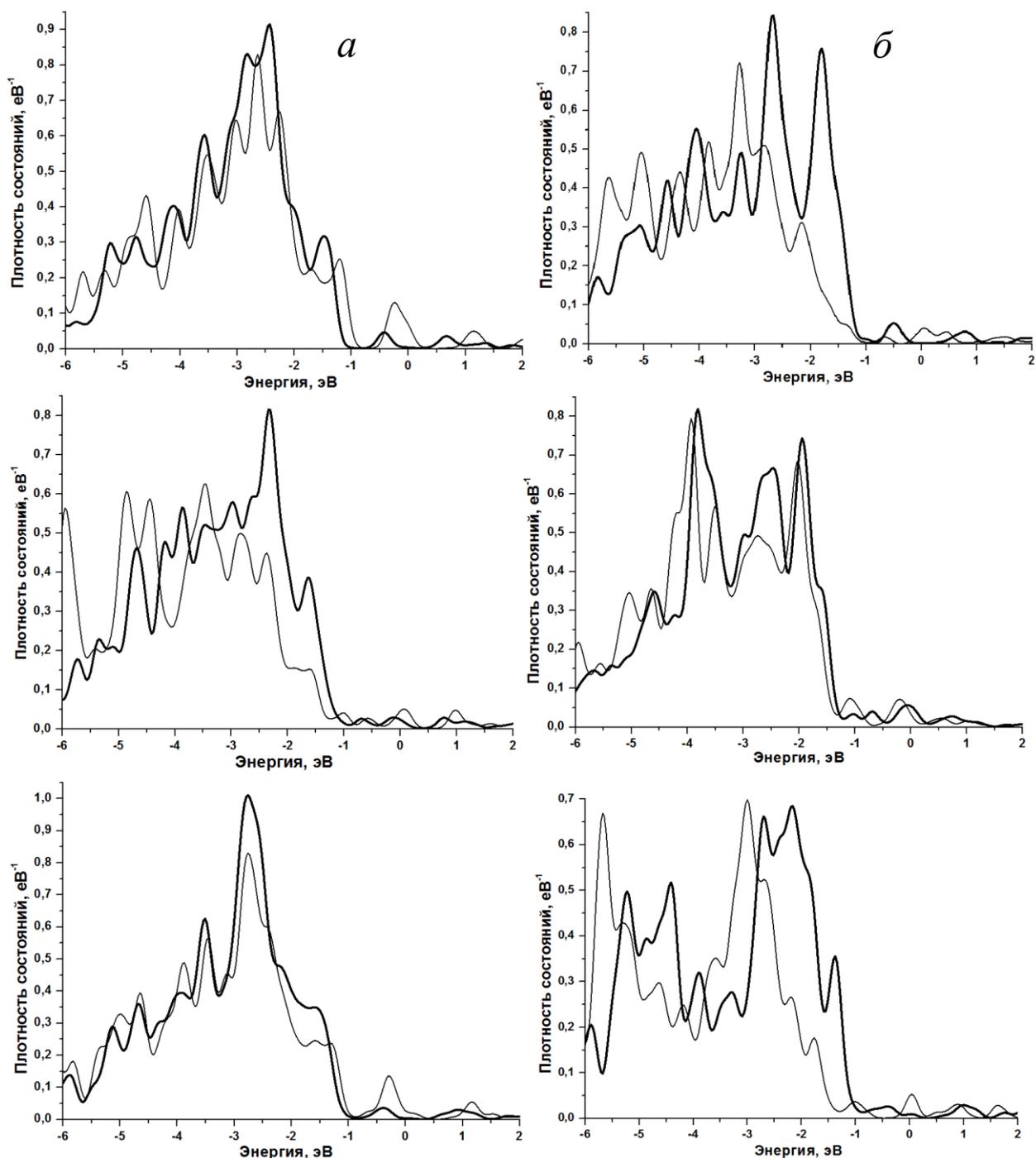
В результате расчетов было выявлено, что включение подложки в моделируемые системы оказывает сильное влияние на их адсорбционные свойства. Дефекты обрывов плоскостей графена вызывают нарушения первоначальной икосаэдрической симметрии кластеров, что вызывает отклонения от тенденций энергий связей с адатомами. Кластер Au<sub>13</sub> претерпевает значительную деформацию уже на единичных дефектах графена, что, по-видимому, связано с большим различием параметров кристаллической решетки золота (2,85 Å) с графитом (1,43 Å). Кластер Cu<sub>13</sub> претерпевают сильную деформацию только на дефектах обрыва графита, так как его кристаллическая решетка меньше отличается от графитовой (2,47 Å). Кластер Au<sub>13</sub> претерпевает большую деформацию на графите с дефектом обрыва плоскости типа «зигзаг», кластер Cu<sub>13</sub> на дефекте обрыва типа «кресло». Полученные результаты моделирования (табл. 2) коррелируют с экспериментальными данными из работ, в которых было продемонстрировано, что металлические наночастицы концентрируются вблизи краев графеновых листов, образующих графитовую подложку [13, 14].

**Таблица 2.** Величины энергий связей 13-атомных кластеров металлов с графитом без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом Стоуна-Уэльса (3), обрывом плоскости графена типа «кресло» (4) и обрывом плоскости графена типа «зигзаг» (5), эВ

**Table 2.** Bond energies of 13-atom metal clusters with graphite substrates without defect (1), with vacancy (2), with Stone-Wales defect (3), with armchair-type graphene plane break (4) and with zigzag-type graphene plane break (5), eV

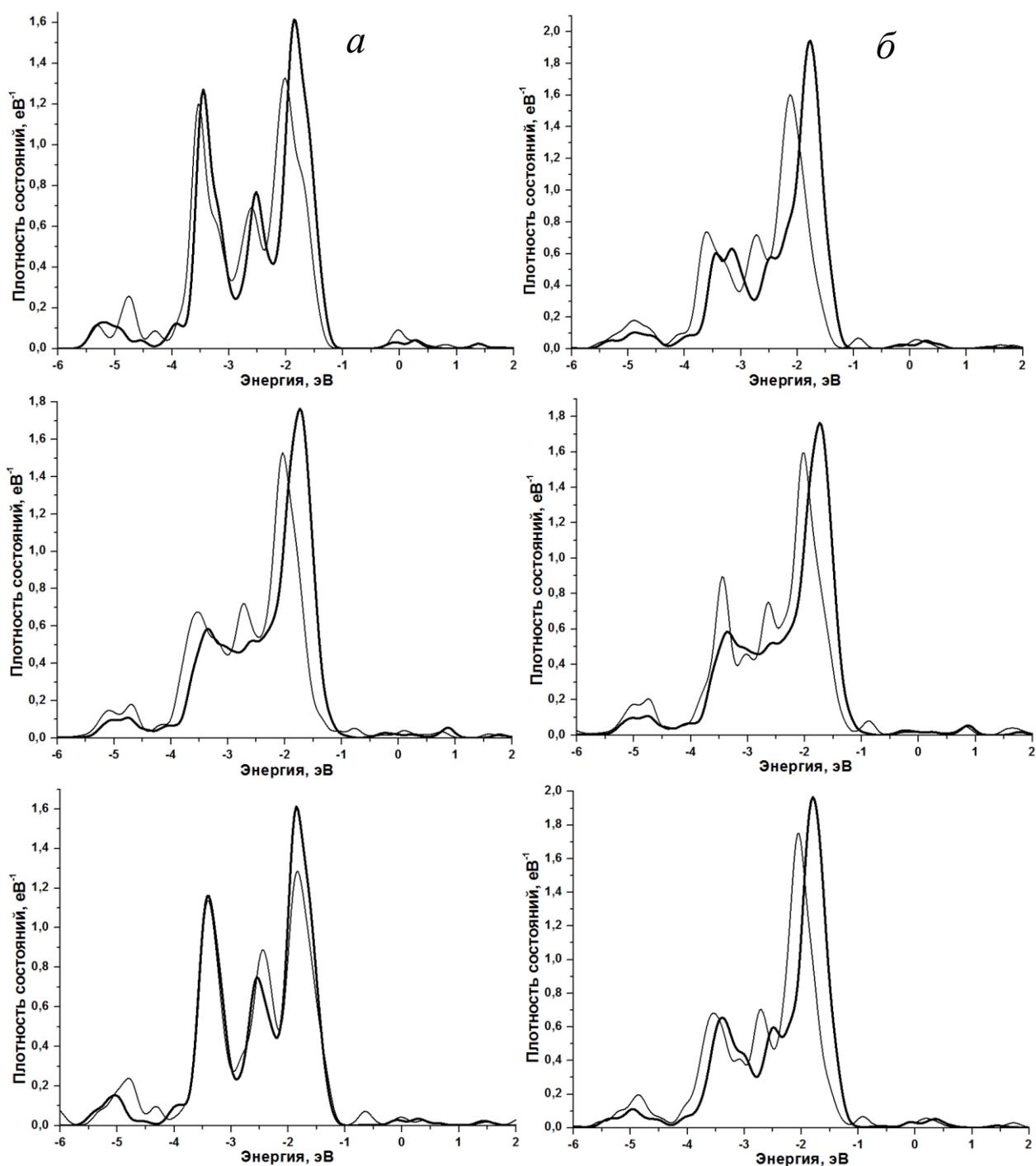
Подложка	1	2	3	4	5
Cu <sub>13</sub>	-0,17	-0,39	-0,19	-1,31	-1,01
Au <sub>13</sub>	-0,16	-0,42	-0,18	-1,60	-1,76

В результате квантово-химических расчетов было выявлено, что плотность состояний атомов золота и меди в 13-атомных кластерах на графите вблизи уровня Ферми образована s-орбиталями, а «зона» d-орбиталей расположена ниже по энергии, как и в свободных 13-атомных кластерах (рис. 5, б).



**Рис. 5.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Au; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома H. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом поворота связи C-C

**Fig. 5.** Plotted densities of states of d-orbitals of Au atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of H atom. а – at the top of clusters, б – at the metal-graphite interface. The first line – defect-free graphite, the second – graphite with vacancy and the third – graphite with C-C bond rotation defect



**Рис. 6.** Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Cu; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом поворота связи С-С

**Fig. 6.** Plotted densities of states of d-orbitals of Cu atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second line is graphite with vacancy and the third line is graphite with C-C bond rotation defect

Как уже было сказано выше, дефекты обрывов плоскостей провоцируют сильную деформацию 13-атомных кластеров переходных металлов, в связи с чем при исследовании энергий связей их с адатомом водорода при выявлении

тенденций кластеры на графите с дефектами обрывов плоскостей не учитывались.

При моделировании адсорбции водорода на золотом кластере на графите было обнаружено, что сдвиг вниз по оси энергий и снижение плотностей состояний атомов Au больше при адсорбции H на сайте на интерфейсе (рис. 5), что коррелирует с результатами экспериментальных исследований, в которых наблюдалось образование гидроксида на поверхности золотых наночастиц, начинающееся именно с интерфейса частица-подложка [13, 15]. Однако значения энергий связей кластера с атомом водорода в основном больше на сайте на вершине (табл. 3). Можно предположить, что основной причиной такой тенденции энергий связей и плотностей состояний может выступать синергия изменений атомной структуры кластера золота и влияния значительного отталкивающего воздействия разрыхляющей орбитали. Атомы золота вблизи подложки испытывают деформацию сжатия вследствие различия кристаллических решеток. Это приводит к расширению и сдвигу вниз d-состояний. Так как d-зона шире, то и перекрывание ее с разрыхляющей орбиталью больше, чем при адсорбции на вершине, в случае которого d-состояния распределены более узко, что делает вклад отталкивающего взаимодействия не таким существенным и увеличивает связь [12]. Включение подвижности почти во всех случаях увеличивает энергии связей с H.

**Таблица 3.** Энергии связей атома H с кластером Au<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Au, эВ

**Table 3.** Bond energies of H atom with Au<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Au atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
H	1	-3,34	-3,94	0,60	-3,49	-3,67	0,18
	2	-3,41	-3,75	0,34	-3,27	-3,40	0,13
	3	-3,45	-3,84	0,39	-3,20	-3,58	0,38
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2,49					

«Эффект интерфейса», т.е. большой сдвиг по оси энергии и большее снижение плотностей состояний при адсорбции на сайте на интерфейсе, присутствует и у кластера Cu<sub>13</sub> на графите, однако проявляется крайне незначительно (рис. 6). Не было обнаружено каких-либо тенденций к большим энергиям связей на определенных сайтах (табл. 4), что коррелирует с результатами экспериментальных исследований, в которых было продемонстрировано, что восстановление окисленных медных наночастиц

происходило по всей поверхности частиц [16]. По-видимому, для меди благодаря малой величине  $V_{ad}^2$  изменение ближайшего окружения сайта адсорбции не проявляет никаких интересных эффектов, а различия в сдвигах плотностей состояний и энергий связей будет определяться только геометрическим строением кластера. Так как оно весьма однородно и слабо искажено под воздействием подложки, адсорбционные свойства также будут практически одинаковы по всей поверхности кластера. Незначительное сжатие атомной структуры вблизи подложки является дополнительным фактором, провоцирующим «эффект интерфейса». Подвижность атомов меди влияет на энергию связи Cu-H не так сильно, как подвижность атомов золота [17], причем для сайтов на интерфейсе влияние подвижности наименее заметно.

**Таблица 4.** Энергии связей атома Н с кластером Cu<sub>13</sub> на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E<sub>фикс</sub>) и нефиксированном (E<sub>св</sub>) положениях атомов Cu, эВ

**Table 4.** Bond energies of H atom with Cu<sub>13</sub> cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with 5/7 defect (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E<sub>fix</sub>) and non-fixed (E<sub>free</sub>) positions of Cu atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE	E <sub>фикс</sub>	E <sub>св</sub>	ΔE
Н	1	-3,26	-3,42	0,16	-4,00	-4,08	0,08
	2	-4,00	-3,83	0,17	-4,04	-4,13	0,09
	3	-3,98	-4,17	0,19	-3,99	-4,06	0,07
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2,52					

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что степень проявления «эффекта интерфейса» для кластеров Au много больше, чем для кластеров Cu, что обусловлено тем, что атомы золота обладают большей величиной  $V_{ad}^2$ , которая влияет на адсорбционные свойства кластера в синергичной связке с отталкиванием, обусловленным атомной деформацией кластера.

Присутствует корреляция между силой деформации кластера и влиянием подвижности атомов металла на энергии связей с адатомом водорода. Для всех систем характерны большие энергии связей атомов Н с кластерами на подложке по сравнению со свободными кластерами. Дефекты обрывов плоскостей графита оказывают сильное влияние на первоначальную икосаэдрическую структуру кластеров, в результате чего тенденции адсорбции водорода нарушаются. Данные моделирования согласуются с результатами СТМ/СТС экспериментов.

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер государственной регистрации темы 122040500058-1).

#### ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 122040500058-1).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests

#### Список литературы:

1. Satterfield C.N. (1996). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2. Krieger Publishing Company.
2. Chorkendorff I., & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
3. Somorjai G.A. (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley, New York.
4. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., & Haruta M. (2020). Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. *Chemical Reviews*, 120(2), 464–525. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>.
5. Kijima M., Ohmura K., & Shirakawa H. (1999). Electrochemical synthesis of free-standing polyacetylene film with copper catalyst. *Synthetic Metals*. 101(1–3), 58. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01123-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01123-0).
6. Knizhnik A., Shter G.E., Grader G.S., Reisner G.M., & Eckstein Y. (2003). Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO. *Physica C*, 400(1–2), 25–35. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)01311-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)01311-X).
7. Николаевич Н.Н. (2018). *Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики*. М.: Юрайт.
8. Hammer B., & Nørskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
9. Hammer B., & Nørskov J.K. (1996). Erratum to Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [Surface Science 343 (1995) 211]. *Surface Science*, 359(1–3), 306. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00588-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00588-2).
10. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
11. Ozaki T., & Kino H. (2004). Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>.
12. Hammer B., & Nørskov J.K. (2000). Theoretical surface science and catalysis — calculations and concepts. *Advances in catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).

13. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р. (2016). Влияние подложки на адсорбцию водорода на золотом кластере. *Российские нанотехнологии*, 11(11–12), 54–59.
14. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. (2019). Структура, электронное строение и химические свойства покрытий на основе наночастиц золота и никеля на графите. *Химическая физика*. 38(1), 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>.
15. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2019). Hydrogenation of HOPG-supported Gold Nanoparticles: Features of Initial Stages. *Crystals*. 9(7), 350. <https://doi.org/10.3390/cryst9070350>.
16. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Озерин С.А., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В. (2018). Адсорбционные свойства пленки, образованной золотыми и медными наночастицами на графите. *Российские нанотехнологии*, 13(9–10), 3–13. <https://doi.org/10.1134/S1992722318050011>.
17. Дохликова Н. В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. Озерин С.А., Руденко Е.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р. (2021). Моделирование адсорбции водорода на наночастице золота, нанесенной на подложку графита с различными дефектами. *Химическая физика*, 40(7), 67–75. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>.

References:

1. Satterfield C.N. (1996). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. Т. 2. Krieger Publishing Company.
2. Chorkendorff I., & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
3. Somorjai G.A. (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley, New York.
4. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., & Haruta M. (2020). Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. *Chemical Reviews*, 120(2), 464–525. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>.
5. Kijima M., Ohmura K., & Shirakawa H. (1999). Electrochemical synthesis of free-standing polyacetylene film with copper catalyst. *Synthetic Metals*. 101(1–3), 58. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01123-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01123-0).
6. Knizhnik A., Shter G.E., Grader G.S., Reisner G.M., & Eckstein Y. (2003). Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO. *Physica C*, 400(1–2), 25–35. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)01311-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)01311-X).
7. Николаевич Н.Н. (2018). *Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики*. М.: Юрайт.
8. Hammer B., & Nørskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
9. Hammer B., & Nørskov J.K. (1996). Erratum to Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [Surface Science 343 (1995) 211]. *Surface Science*, 359(1–3), 306. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00588-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00588-2).
10. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
11. Ozaki T., & Kino H. (2004). Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>.
12. Hammer B., & Nørskov J.K. (2000). Theoretical surface science and catalysis — calculations and concepts. *Advances in catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).

13. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2016). Interaction of hydrogen and oxygen with bimetallic nanostructured coating. *Nanotechnologies in Russia*, 11(11–12), 727–734. <https://doi.org/10.1134/S1995078016060112>.
14. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Sarvadii S.Y., & Shub B.R. (2019). Atomic and electronic structure and chemical properties of coatings based on gold and nickel nanoparticles deposited on graphite. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 13(1), 9–15. <https://doi.org/10.1134/S1990793118060167>.
15. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2019). Hydrogenation of HOPG-supported Gold Nanoparticles: Features of Initial Stages. *Crystals*. 9(7), 350. <https://doi.org/10.3390/cryst9070350>.
16. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Ozerin S.A., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2018). Adsorption Properties of the Film Formed by Gold and Copper Nanoparticles on Graphite. *Nanotechnologies in Russia*, 13(9–10), 453–463. <https://doi.org/10.1134/S1995078018050063>.
17. Dokhlikova N.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Y., Ozerin S.A., Rudenko E.I., Grishin M.V., & Shub B.R. (2021). Modeling hydrogen adsorption on a gold nanoparticle applied on a graphite substrate with various defects. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 15(4), 732–739. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>.



## Оценка и моделирование риска химической опасности

УДК 615.9:66+615.9:543.554.2+613.634

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27008

**Водородный показатель и остаточная кислотность (щелочность)  
в токсикологической оценке химической продукции:  
проблемы и решения****Д. С. Валуев**✉ТОО «Производственный комплекс «Аврора», Астана, Казахстан,  
e-mail: [valuevdm@gmail.com](mailto:valuevdm@gmail.com), [50059@avh.kz](mailto:50059@avh.kz)

Поступила в редакцию: 23.09.2024 г.; после доработки: 15.10.2024 г.; принята в печать: 15.10.2024 г.

**Аннотация** – Для выявления проблем, возникающих при измерении водородного показателя (рН), остаточной кислотности (щелочности) (ОКЩ) и их применении для токсикологической оценки химической продукции (ХП) по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз, проведен анализ разработанных для этих целей стандартов, действующих в государствах-членах ЕАЭС. рН модельных растворов кислот и оснований определяли расчетным методом. При измерении рН возникают ограничения, связанные с агрегатным состоянием ХП, ее составом и функционированием стеклянного электрода. В ряде случаев использование рН и ОКЩ для классификации ХП затруднено. Концентрация раствора ХП (1%), в котором часто измеряют ее рН, не соответствует концентрации, в которой ХП поставляется на рынок (100%). Применение неаддитивного подхода ограничено отсутствием данных о концентрациях кислот и оснований, при которых их растворы достигают экстремальных значений рН ( $\leq 2$  или  $\geq 11,5$ ). Кислоты и основания часто проявляют свое некротизирующее действие в концентрациях, заметно больших, чем предел, установленный неаддитивным подходом (1%). Значения ОКЩ, определенные по стандартной методике, не могут быть использованы для токсикологической оценки ХП, а широкая валидация данного критерия не проводилась. Для оптимизации использования рН и ОКЩ в целях токсикологической оценки ХП предлагается: включить в стандарты методику измерения рН газообразной ХП; определять рН ХП последовательно в растворах с концентрацией 1%, 10%, 100%; пересмотреть целесообразность учета рН компонентов в рамках неаддитивного подхода, внедрив применение специфических концентрационных пределов (СКП); модифицировать методику определения ОКЩ и провести валидацию данного критерия в отношении смесевой ХП.

**Ключевые слова:** токсикологическая оценка, химическая продукция, водородный показатель, рН, остаточная кислотность, остаточная щелочность, стеклянный электрод, Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС), поражение (некроз)/раздражение кожи, серьезное повреждение/раздражение глаз, специфический концентрационный предел.

**Chemical hazard assessment and risk modeling**

UDC 615.9:66+615.9:543.554.2+613.634

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27008

## pH and Reserve Acidity (Alkalinity) in the Toxicological Evaluation of Chemicals: Problems and Solutions

*Dzmitry S. Valuyeu* ✉

Avrora Production Complex LLP, Astana, Kazakhstan,  
e-mail: [valuevdm@gmail.com](mailto:valuevdm@gmail.com), [50059@avh.kz](mailto:50059@avh.kz)

Received: September 23, 2024; Revised: October 15, 2024; Accepted: October 15, 2024

**Abstract** – In order to identify problems arising in the measurement of pH, reserve acidity (alkalinity) (RAA) and their application for toxicological evaluation of chemicals in terms of skin corrosion/irritation and serious eye damage/eye irritation, the standards developed for these purposes and implemented in the EAEU member states were analyzed. pH of model solutions of acids and bases was determined by the calculation method. When measuring pH, there are limitations associated with the physical state of chemicals, their composition and the functioning of the glass electrode. In some cases, the use pH and RAA for the classification of chemicals is difficult. The concentration of the solution (1%) in which pH of chemicals is often measured does not correspond to the concentration in which chemicals are marketed (100%). The use of the non-additive approach is limited by the lack of data on the concentrations of acids and bases at which their solutions reach extreme pH ( $\leq 2$  or  $\geq 11,5$ ). Acids and bases often exhibit their necrotizing effect at concentrations noticeably higher than the limit set by the non-additive approach (1%). RAA values determined by standard method cannot be used for toxicological evaluation of chemicals, and extensive validation of this criterion has not been carried out. In order to optimize the use of pH and RAA for toxicological evaluation of chemicals, it is proposed: to include in the standards the method of measuring pH of gaseous chemicals; to determine the pH of chemicals sequentially in solutions with concentration of 1%, 10%, 100%; to reconsider the feasibility of taking into account the pH of components within the non-additive approach, implementing the use of specific concentration limits; to modify the method of determining RAA and to validate this criterion for mixtures.

*Keywords:* toxicological evaluation, chemicals, pH, reserve acidity, reserve alkalinity, glass electrode, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), skin corrosion/irritation, serious eye damage/eye irritation, specific concentration limit.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Вступление в действие технического регламента Евразийского экономического союза ТР ЕЭАС 041/2017 «О безопасности химической продукции» [1] влечет за собой необходимость токсикологической оценки большого количества химической продукции (ХП), которая должна включать определение риска химического ожога (некроза) или раздражения кожи и глаз.

Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС) для определения способности ХП вызывать поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз предлагает использовать ее водородный показатель (рН) и остаточную кислотность (щелочность) (ОКЩ) [2], что позволяет ускорить токсикологическую оценку и уменьшить число лабораторных животных, которые для нее требуются. Последнее важно как в контексте этики токсикологических исследований, так и для стандартизации

получаемых результатов, поскольку вариабельность отклика животных на воздействие токсиканта может быть высока [3].

Цель данной работы – осветить проблемные вопросы измерения рН и ОКЩ и их применения для токсикологической оценки ХП по приведенным выше опасным свойствам, а также предложить пути их решения.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для выявления проблем, связанных с измерением рН, ОКЩ и их применением для токсикологической оценки ХП, проводили анализ разработанных для этих целей стандартов, действующих в государствах-членах ЕАЭС. При этом учитывали вариабельность состава и агрегатного состояния ХП, возможность получения количественных данных, позволяющих осуществить классификацию по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз.

Приемлемость использования рН и неаддитивного подхода для токсикологической оценки проверяли на ряде водных растворов кислот и оснований (NaOH, KOH, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) с массовой долей 1% и 10%. Присвоенный им на основании рН, в том числе с использованием неаддитивного подхода, класс опасности сравнивали с классом опасности, определенным по специфическим концентрационным пределам (СКП).

Расчет рН проводили с использованием методологии, приведенной в [4]. Константы диссоциации кислот и оснований взяты из [5]. Плотность растворов принимали равной 1 г/см<sup>3</sup>, ионной силой растворов пренебрегали. СКП взяты из гармонизированной классификации Европейского союза [6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Определение рН*

Для определения рН с целью классификации ХП согласно критериям СГС разработан ГОСТ 33776-2016 [7], который предусматривает анализ как нативной ХП, так и ее раствора (дисперсии) с массово-объемной долей 1%. Автор полагает, что выбор концентрации раствора ХП для измерения рН не всегда является тривиальной задачей.

Если рассматривать воздействие ХП на живой организм как протекание химической реакции, то исходя из соображений термодинамики (принципа Ле-Шателье) и химической кинетики (закона действующих масс для скорости химической реакции), наибольшую опасность ХП будет представлять в нативном виде, а по мере разбавления ее токсический потенциал будет ослабевать. С этой точки зрения рН ХП следует измерять исключительно в нативном виде.

С другой стороны, в заметном количестве случаев измерение рН нативной ХП либо невозможно, либо не дает адекватной для токсикологической оценки информации. Рассмотрим эти случаи детальнее.

#### *Ограничения, связанные с агрегатным состоянием ХП*

Для твердой и газообразной ХП измерение рН можно провести лишь в растворе или дисперсии (эмульсии, суспензии). Таким образом, выбор между

измерением рН в нативном виде и в растворе существует только для жидкой ХП. На газообразную ХП ГОСТ 33776-2016 не распространяется, что делает невозможным использование рН ее растворов для токсикологической оценки.

Однако некоторые газы при растворении в воде способны образовывать кислоты либо основания, например, хлороводород  $\text{HCl}$  и аммиак  $\text{NH}_3$ . Другие газы взаимодействуют с водой, вступая в реакции гидролиза ( $\text{SiF}_4$ ), гидратации ( $\text{SO}_2$ ) или окислительно-восстановительные превращения ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), что приводит к накоплению в их растворах ионов гидроксония, снижающих рН. Таким образом, растворяясь в слезной жидкости или реагируя с ней, перечисленные выше газы могут вызывать серьезное повреждение/раздражение глаз. Следовательно, ГОСТ 33776-2016 нуждается в модификации для использования его в целях измерения рН растворов газообразной ХП.

#### *Ограничения, связанные со стеклянным электродом*

Для измерения рН в соответствии с ГОСТ 33776-2016 используется электрод, ион-селективная мембрана которого изготовлена из стекла, способного разрушаться под действием щелочей, фторидов и некоторых кислот [8]. Кроме того, в растворах с экстремальными значениями рН происходит потеря линейности водородной функции стеклянного электрода, что проявляется возникновением погрешности, которая при рН = 12 может достигать 1 единицы [9]. Последнее связывают с наличием у стеклянного электрода металлической функции [10]. Погрешности могут возникать и в сильноокислых средах [9].

У стеклянных электродов диапазон измерений, т.е. диапазон значений рН, в котором погрешность получаемых с его помощью данных признается приемлемой, лежит в области линейности водородной функции и составляет от -0,5 до 14 единиц [11]. Эти значения рН соответствуют растворам соляной кислоты и гидроксида натрия с массовой долей 11,5% и 4% соответственно. Однако указанный выше диапазон рН приведен для электродов разных типов, в то время как у конкретного электрода он обычно уже [12], что важно учитывать, поскольку сильные кислоты и основания используются в качестве компонентов широкого спектра ХП, например, в составе товаров бытовой химии, моющих и чистящих средств промышленного назначения, травильных растворов и т.п.

Таким образом, к измерению рН в сильноокислых и сильнощелочных растворах и использованию полученных значений для токсикологической оценки следует подходить крайне осторожно.

Автор рекомендует начинать измерение рН в растворе с массовой долей ХП 1%, а далее переходить к изменению рН в растворах с массовой долей ХП 10% и 100%. Однако при наличии в ХП сильных оснований ограничения могут возникнуть даже в растворе с их массовой долей 1%. Так, расчетное значение рН раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  с массовой долей 1% составляет 13,40, что выходит за рамки диапазона измерений для части распространенных в лабораторной практике стеклянных электродов [13]. В случае принципиальной

невозможности использования электрода с более широким диапазоном измерений рекомендуется определять рН в растворе с массовой долей ХП 0,1%.

#### *Ограничения, связанные с составом ХП*

Исторически рН использовали для характеристики водных растворов [9]. Для неводных растворов или растворов с низкой концентрацией воды их рН, измеренный стандартным способом, не имеет химического смысла, и его часто называют «условным» [14]. В тоже время ГОСТ 33776-2016 не содержит указаний на то, каким образом следует учитывать состав смесевой ХП при измерении ее рН, а консенсус относительно того, при какой концентрации воды рН раствора следует считать «условным», не найден. С учетом того, что органические растворители существенно меняют саму шкалу значений рН [15] и могут способствовать дегидратации стеклянного электрода с нарушением его функции [9], интерпретировать значение этого показателя для содержащей их ХП следует осторожно.

Второе ограничение при измерении рН ХП, содержащей значительное количество органических растворителей, связано с низкой растворимостью электролита, который используется для создания солевого мостика (как правило, хлорида калия KCl), в средах с невысокой концентрацией воды.

Для ХП, содержащей значительное (более 10% масс.) органических растворителей (например, лакокрасочной продукции, некоторых теплоносителей, реактивов, пестицидов, парфюмерных композиций), автор рекомендует проводить измерение ее рН лишь в растворах (дисперсиях) с массовой долей ХП 1% и 10%, что минимизирует влияние растворителя на шкалу рН. Методы, позволяющие определять рН нативной ХП с большей концентрацией органических растворителей, предполагают использование специальных электролитов для солевого мостика [16]. Возможно также измерение рН водного экстракта [16], если ХП не смешивается с водой, но эти методы не стандартизованы.

#### **Определение ОКЩ**

Методика определения ОКЩ ХП, как и методика определения рН, приведена в ГОСТ 33776-2016, однако она не является единственной. Альтернативная методика описана в классической работе [17]. Наиболее важные отличия между методиками приведены в таблице 1.

Важность имеющихся отличий для классификации ХП будет рассмотрена ниже.

#### ***Использование рН и ОКЩ для классификации ХП по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз***

*Использование рН ХП.* В соответствии со стандартами [18–20], разработанными для применения СГС, отнесение ХП к классу опасности 1 по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз возможно при ее рН  $\leq 2$  или  $\geq 11,5$ . Такая рекомендация учитывает данные по положительной предсказательной силе

предложенного критерия. На его основании в выборке из 60 веществ к коррозионным по отношению к коже были отнесены 17, из которых истинно коррозионными, т.е. вызывавшими ожог (некроз) при испытании *in vivo*, оказались 15, что составляет 88% [21]. При этом следует отметить наличие у такого подхода и ограничений. Валидация данного критерия была проведена лишь в одной лаборатории, только на индивидуальных веществах и только в отношении действия на кожу [22].

**Таблица 1.** Сравнение методик определения остаточной кислотности (щелочности) и pH, приведенных в [17] и ГОСТ 33776-2016

**Table 1.** Comparison of methods for determining reserve acidity (alkalinity) and pH given in [17] and GOST 33776-2016

Параметр методики	[17]	ГОСТ 33776-2016
Концентрация раствора для определения pH	10% масс., 100%	1% масс./об., 100%
Концентрация титранта	C(NaOH) = 2 М, C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 1 М	C(NaOH) = 0,01-0,20 М, C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0,01-0,20 М
pH в конечной точке титрования	<b>4</b> при определении остаточной кислотности, <b>10</b> при определении остаточной щелочности	<b>7</b> как при определении остаточной кислотности, так и при определении остаточной щелочности
Размерность ОКЩ	г/100 г	моль/г

Широкая валидация этого критерия в отношении действия ХП на глаза не проводилась [23]. Это можно связать с нежеланием исследователей причинять животным страдания и предположением, что ХП, вызывающая некроз кожи, заведомо будет вызывать и необратимое повреждение более чувствительной ткани глаз. Вероятно поэтому в работах, оценивавших влияние pH ХП на орган зрения, выборки веществ с экстремальными значениями водородного показателя, особенно в кислой области, крайне малы [24–26].

Важным обстоятельством при принятии решения о классификации ХП на основании значения pH является концентрация раствора, в котором проводились измерения.

ГОСТ 33776-2016 предполагает измерение pH в растворе с концентрацией 1% (масс./об.) и 100%, однако в классических работах Young и Worth [17, 21, 24], которые легли в основу выработки критериев для классификации ХП по действию и на кожу и глаза, этот показатель измерялся в растворах с массовой долей ХП 10% и 100%.

С целью использования pH для классификации ХП по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз автором предлагается алгоритм, приведенный на рисунке 1.



**Рис. 1.** Алгоритм определения pH для классификации химической продукции по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз.

**Fig. 1.** Algorithm for determining pH to classify chemicals for skin corrosion/irritation and serious eye damage/eye irritation.

Алгоритм предполагает последовательное измерение рН в растворах ХП с массовой долей 1%, 10%, 100% с учетом ограничений, о которых было сказано выше. Если значение рН, полученное на одном из этапов измерений, лежит вне пределов диапазона измерений электрода, рекомендуется заменить электрод. В случае невозможности такой замены измерения заканчивают, а полученное значение рН для токсикологической оценки не используют. Измерение рН нативной ХП проводят лишь в том случае, если массовая доля органических растворителей в ней не более 10%.

ХП может быть присвоен класс опасности 1, если хотя бы одно из полученных значений рН, которые можно использовать для токсикологической оценки согласно предложенному алгоритму,  $\leq 2$  или  $\geq 11,5$ . Данный алгоритм позволяет учесть сценарии воздействия, при котором на кожу или в глаза попадает нативная ХП или ее растворы различной концентрации.

*Использование рН компонентов ХП.* Для оценки действия ХП на кожу и глаза в рамках неаддитивного подхода СГС предлагает использовать ее состав. Отнесение ХП к классу опасности 1 происходит при наличии в ее составе  $\geq 1\%$  кислоты или основания с рН  $\leq 2$  или  $\geq 11,5$  соответственно [18]. Однако стандарты и СГС не уточняют, при какой концентрации кислот и оснований должны достигаться приведенные выше значения рН. Такая неопределенность приводит к тому, что использование неаддитивного подхода при наличии в составе ХП кислот или оснований становится крайне затруднительным, так как рН заметно зависит от их концентрации.

К примеру, расчетное значение рН раствора лимонной кислоты с массовой долей 1% составляет 2,24, а рН раствора с массовой долей 10% – 1,71. В зависимости от того, какое значение рН будет использовано для токсикологической оценки смесей, содержащих лимонную кислоту, им может быть присвоен разный класс опасности.

*Использование СКП.* Альтернативой неаддитивному подходу и использованию рН для токсикологической оценки ХП может служить концепция СКП, представленная в нормативных правовых актах Европейского союза [6], однако отсутствующая в стандартах стран ЕАЭС.

Сравнить все три подхода позволяет таблица 2.

При проведении классификации с использованием рН всем растворам кислот и оснований, перечисленных в таблице 2, должен быть присвоен класс опасности 1 по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз, поскольку их рН  $\leq 2$  или  $\geq 11,5$ . Аналогичный результат классификации дает применение неаддитивного подхода.

Однако фактически некоторые кислоты и основания оказывают на кожу некротизирующее действие в концентрациях, заметно бóльших, чем 1%, что отчасти справедливо и в отношении серьезного повреждения глаз, о чем свидетельствуют соответствующие СКП.

**Таблица 2.** Расчетные значения pH растворов некоторых кислот и оснований и их специфические концентрационные пределы в отношении поражения (некроза)/раздражения кожи и серьезного повреждения/раздражения глаз

**Table 2.** Calculated pH of solutions of certain acids and bases and their specific concentration limits with respect to skin corrosion/irritation and serious eye damage/eye irritation

Вещество	pH раствора с массовой долей 1%	pH раствора с массовой долей 10%	СКП для показателя поражение (некроз)/раздражение кожи, %		СКП для показателя серьезное повреждение/раздражение глаз, %	
			для класса 1	для класса 2	для класса 1	для класса 2
NaOH	13,40	14,40	$C^* \geq 2$	$0,5 \leq C < 2$	нд**	$0,5 \leq C < 2$
KOH	13,25	14,25	$C \geq 2$	$0,5 \leq C < 2$	нд	$0,5 \leq C < 2$
HCl	0,56	-0,44	$C \geq 25$	$10 \leq C < 25$	нд	$10 \leq C < 25$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,95	-0,01	$C \geq 15$	$5 \leq C < 15$	нд	$5 \leq C < 15$
HNO <sub>3</sub>	0,80	-0,20	$C \geq 5$	нд	нд	нд
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,62	1,08	$C \geq 25$	$10 \leq C < 25$	нд	$10 \leq C < 25$

\*C – массовая доля

\*\*нд – нет данных

Использование СКП позволяет сделать следующие выводы:

- растворам с массовой долей 1% всех кислот и оснований, перечисленных в таблице 2, не должен быть присвоен класс опасности 1 по показателю (некроз)/раздражение кожи;
- растворам с массовой долей 1% всех кислот (за исключением азотной) и оснований, перечисленных в таблице 2, не должен быть присвоен класс опасности 1 по показателю серьезное повреждение/раздражение глаз;
- растворам соляной, серной и ортофосфорной кислот с массовой долей 10% должен быть присвоен класс опасности 2 по показателям поражение (некроз)/раздражение кожи и серьезное повреждение/раздражение глаз.

Таким образом, в ряде случаев применение для классификации ХП pH и порогового значения/предельной концентрации для кислот и оснований, равного 1% масс. при использовании неаддитивного подхода, завышает опасность ХП.

*Использование ОКЩ.* При оценке действия ХП на кожу и глаза с использованием pH СГС рекомендует принимать во внимание ОКЩ [2, 18]. В случае, если ОКЩ мала, ХП может не вызывать химических ожогов, т.е. не относится классу опасности 1 даже при  $pH \leq 2$  или при  $pH \geq 11,5$ , см. таблицу 2. Это обусловлено тем, что продукция кожных желез (пот и себум) и слезная жидкость могут нейтрализовать действие ХП, а также тем, что при малых значениях ОКЩ ХП, наносимая в условиях испытания или в ситуации отравления, способна повредить лишь небольшую часть ткани, что не приводит к морфологическим и функциональным нарушениям. Такие выводы подтверждаются и данными литературы по оценке действия ХП на кожу и глаза

с различной концентрацией кислот и оснований методами *in vitro*, *ex vivo* и *in vivo* [25, 27-30].

Однако СГС и разработанные на ее основе стандарты не содержат указаний на то, какую ОКЩ следует считать малой. В классической работе [17] приведены формулы, позволяющие учесть ОКЩ для отнесения ХП к «коррозионной» или «раздражающей»:

если  $pH + \frac{1}{12} \text{ОЩ} \geq 14,5$  или  $pH - \frac{1}{12} \text{ОК} \leq -0,5$ , то ХП коррозионная,

если  $pH + \frac{1}{6} \text{ОЩ} \geq 13$ , или  $pH - \frac{1}{6} \text{ОК} \leq 13$  то ХП раздражающая,

где ОЩ – остаточная щелочность, ОК – остаточная кислотность.

Выполнение вышеприведенных неравенств необходимо проверять для каждого конкретного наименования ХП при её токсикологической оценке, получив данные по рН и ОКЩ.

Как указывалось выше, методика, с помощью которой определялась ОКЩ (а также рН), отличается от методики, описанной в ГОСТ 33776-2016, см. таблицу 1.

Таким образом, использование ОКЩ, определенной по [7], для оценки ее влияния на кожу и глаза с помощью предложенных в работе [17] формул, невозможно. Для практического использования последних предлагается разработка нового стандарта по определению ОКЩ, что подчеркивается и в поправках к 9 редакции СГС [31].

Несмотря на очевидную важность использования ОКЩ, валидация этого критерия для классификации ХП так и не вышла за границы классических работ, в которых изучались лишь индивидуальные вещества. В ряде исследований отмечается также, что использование ОКЩ наряду с рН не приводит к улучшению положительной предсказательной силы такого интегрального критерия [21, 22], что может свидетельствовать либо о недостаточной выборке веществ, либо о необходимости уточнения вклада ОКЩ в этот критерий.

### ***Ограничения исследования***

В работе проанализированы стандарты только стран ЕАЭС, что связано с правовым характером регулирования: произвольное применение стандартов, служащих для испытания ХП с целью подтверждения ее соответствия требованиям технического регламента, невозможно.

За рамками рассмотрения осталось применение рН и ОКЩ в качестве компонентов составных критериев для классификации ХП, например, с использованием методологии QSAR, в совокупности с другими физико-химическими свойствами: константами кислотности (основности), температурами плавления, растворимостью и др. Данное ограничение связано с отсутствием стандартов по использованию методологии QSAR и тем, что рН и ОКЩ, в отличие от других физико-химических свойств, могут быть

экспериментально определены для широкого спектра ХП с минимальными затратами, а также в ряде случаев поддаются определению расчетным методом.

При расчете рН влиянием концентрации на плотность и ионную силу растворов пренебрегали. Учет плотности и ионной силы приведет к изменению рассчитанных автором значений рН, но в силу логарифмической зависимости рН от активности ионов гидроксония такие изменения будут невелики, особенно для растворов с массовой долей 1%. Таким образом, принятые приближения принципиально не изменят классы опасности модельной ХП и не повлияют на выводы, сделанные в отношении тех или иных подходов, использующих рН и ОКЩ для токсикологической оценки ХП.

Предложенный концентрационный предел, 10% (масс.), ограничивающий измерение рН нативной ХП, содержащей органические растворители, основан на данных небольшого числа работ [15, 16, 32]. Тем не менее, он, по мнению автора, дает представление о концентрации органических растворителей, заметно влияющей на рН ХП.

Опасные свойства ХП не ограничиваются ее негативным воздействием на кожу и глаза, однако возможность применения рН и ОКЩ для оценки иных токсикологических показателей требует отдельного углубленного изучения.

### ВЫВОДЫ

1. При измерении рН следует принимать во внимание ограничения, связанные с агрегатным состоянием ХП, функционированием стеклянного электрода и составом ХП.
2. ГОСТ 33776-2016 нуждается в модификации с целью определения рН растворов газообразной ХП.
3. Применять рН для токсикологической оценки ХП следует с учетом концентрации раствора, в котором проводились измерения. Предлагается проводить измерения в растворах ХП с массовой долей 1% и 10%, а также в нативной ХП, и использовать полученные значения с учетом имеющихся ограничений и наихудшего сценария воздействия.
4. Учет наличия кислот и оснований для классификации смесевой ХП в рамках неаддитивного подхода следует пересмотреть. Для классификации смесей более подходящей выглядит концепция СКП.
5. Несмотря на простоту определения и длительную практику применения, рН и ОКЩ прошли недостаточную валидацию, особенно в качестве критериев для классификации смесевой ХП. Для более широкого применения ОКЩ следует гармонизировать методику ее определения, приведенную в ГОСТ 33776-2016, с классическими работами, изучавшими коррозионные и раздражающие свойства ХП в отношении кожи и глаз.

### *КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ*

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.*

### *CONFLICT OF INTERESTS:*

*The author declare no conflict of interests.*

Список литературы:

1. Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции» (утв. Решением Совета Евразийской экономической комиссии 03.03.2017 № 19). [https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01413938/cncd\\_18052017\\_19](https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01413938/cncd_18052017_19) (дата обращения 10.08.2024).
2. Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС). Десятое пересмотренное издание. (2023). Организация Объединенных Наций: Нью-Йорк и Женева. <https://unece.org/sites/default/files/2023-12/GHS%20Rev10r.pdf> (дата обращения 10.08.2024).
3. Rooney, J.P., Choksi, N.Y., Ceger, P., Daniel, A.B., Truax, J., Allen, D. & Kleinstreuer, N. (2021). Analysis of variability in the rabbit skin irritation assay. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 122, 104920. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.104920>.
4. Буланов М.И. (1984). *Расчеты равновесий в аналитической химии*. Л.: Химия.
5. Симанова С.А., ред. (2004). *Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов*. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал».
6. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. Consolidated text. [http://publications.europa.eu/resource/ellar/c6b6a31d-8359-11ee-99ba-01aa75ed71a1.0004.02/DOC\\_2](http://publications.europa.eu/resource/ellar/c6b6a31d-8359-11ee-99ba-01aa75ed71a1.0004.02/DOC_2) (дата обращения 07.05.2024).
7. ГОСТ 33776-2016. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение pH, кислотности и щелочности. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.
8. Лукс Г. (1965). *Экспериментальные методы в неорганической химии*. М.: Мир.
9. Бейтс Р. (1972). *Определение pH. Теория и практика*. 2-е изд. Л.: Химия.
10. Никольский Б.П., Матерова Е.А. (1980). *Ионоселективные электроды*. Л.: Химия.
11. ГОСТ 16287-77. Электроды стеклянные промышленные для определения активности ионов водорода ГСП. Технические условия.
12. Сухотин А.М., ред. (1981). *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия.
13. ООО «Измерительная техника». Электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10603. Паспорт. ГРБА 418422.004-04 ПС.
14. *Государственная Фармакопея СССР*. (1987). 11-е изд., вып. 1. М.: Медицина.
15. Измайлов Н.А. (1976). *Электрохимия растворов*. 3-е изд. М.: Химия.
16. Mettler Toledo, A.G. (2020). pH of non-aqueous samples. Measurement in organic solvents. <https://www.mt.com/ca/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/measurement-pH-organic-solvents.html> (дата обращения 10.08.2024).
17. Young, J.R., How, M.J., Walker, A.P., & Worth, W.M. (1988). Classification as corrosive or irritant to skin of preparations containing acidic or alkaline substances, without testing on animals. *Toxicol. In Vitro*, 2(1): 19-26. [https://doi.org/10.1016/0887-2333\(88\)90032-x](https://doi.org/10.1016/0887-2333(88)90032-x).
18. ГОСТ 32423-2013. Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм. М.: Стандартинформ, 2014. 16 с.
19. ГОСТ Р 56958-2016. Руководство по применению критериев классификации опасности химической продукции по воздействию на организм. Поражение/раздражение кожи. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.
20. ГОСТ Р 56959-2016. Руководство по применению критериев классификации опасности химической продукции по воздействию на организм. Серьезные повреждения/раздражения глаз. М.: Стандартинформ; 2016. 11 с.
21. Worth, A.P., Fentem, J.H., Balls, M., Botham, P.A., Curren, R.D., Earl, L.K., Esdaile, D.J. & Liebsch, M. (1998). An evaluation of the proposed OECD testing strategy for skin corrosion. *Altern. Lab. Anim.*, 26(5), 709–720. <https://doi.org/10.1177/026119299802600512>.

22. OECD. Guidance Document on an Integrated Approach on Testing and Assessment (IATA) for Skin Corrosion and Irritation, OECD Series on Testing and Assessment, No. 203. (2017). Paris: OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264274693-en>.
23. OECD. Guidance Document on an Integrated Approach on Testing and Assessment (IATA) for Serious Eye Damage and Eye Irritation, OECD Series on Testing and Assessment, No. 263. 2<sup>nd</sup> ed. (2019). OECD Publishing: Paris. <https://doi.org/10.1787/84b83321-en>.
24. Worth, A.P., & Cronin, M.T.D. (2001). The use of pH measurements to predict the potential of chemicals to cause acute dermal and ocular toxicity. *Toxicology*, 169(2), 119–131. [https://doi.org/10.1016/s0300-483x\(01\)00494-2](https://doi.org/10.1016/s0300-483x(01)00494-2).
25. Murphy, J.C., Osterberg, R.E., Seabaugh, V.M., & Bierbower G.W. (1982). Ocular irritancy responses to various pHs of acids and bases with and without irrigation. *Toxicology* 23(4), 281–291. [https://doi.org/10.1016/0300-483x\(82\)90067-1](https://doi.org/10.1016/0300-483x(82)90067-1).
26. Ohno, Y., Kaneko, T., Inoue, T., Morikawa, Y., Yoshida, T., Fujii, A., Masuda, M., Ohno, T., Hayashi, M., Momma, J., Uchiyama, T., Chiba, K., Ikeda, N., Imanishi, Y., Itakagaki, H., Kakishima, H., Kasai, Y., Kurishita, A., Kojima, H., Matsukawa, K., Nakamura, T., Ohkoshi, K., Okumura, H., Saijo, K., Sakamoto, K., Suzuki, T., Takano, K., Tatsumi, H., Tani, N., Usami, M., & Watanabe, R. (1999). Interlaboratory validation of the in vitro eye irritation tests for cosmetic ingredients. (1) Overview of the validation study and Draize scores for the evaluation of the tests. *Toxicol. In Vitro*, 13(1), 73–98. [https://doi.org/10.1016/s0887-2333\(98\)00064-2](https://doi.org/10.1016/s0887-2333(98)00064-2).
27. Scheel, J., Heppenheimer, A., Lehringer, E., Kreutz, J., Poth, A., Ammann, H., Reisinger, K., & Banduhn, N. (2011). Classification and labeling of industrial products with extreme pH by making use of in vitro methods for the assessment of skin and eye irritation and corrosion in a weight of evidence approach. *Toxicol. In Vitro*, 25(7), 1435–1447. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2011.04.017>.
28. Hwang, J.H., Lee, S., Lee, H.G., Choi, D., & Lim, K.M. (2022). Evaluation of Skin Irritation of Acids Commonly Used in Cleaners in 3D-Reconstructed Human Epidermis Model, KeraSkin<sup>TM</sup>. *Toxics*, 10(10), 558. <https://doi.org/10.3390/toxics10100558>.
29. Hoffman, R.S., Howland, M.A., Kamerow, H.N., & Goldfrank, L.R. (1989). Comparison of titratable acid/alkaline reserve and pH in potentially caustic household products. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 27(4-5), 241–261. <https://doi.org/10.3109/15563658908994421>.
30. Buehler, E.V. (1998). An atypical result: noncorrosivity to skin and eye at pH 0.7. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 27(1 Pt 1), 84. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1183>.
31. Доклад Комитета экспертов по перевозке опасных грузов и Согласованной на глобальном уровне системе классификации опасности и маркировки химической продукции о работе его одиннадцатой сессии, состоявшейся в Женеве 9 декабря 2020 года. Добавление. Приложение III. Поправки к девятому пересмотренному изданию Согласованной на глобальном уровне систем классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС) (ST/SG/AC.10/30/Rev.9). <https://unece.org/info/events/event/369883> (дата обращения 07.05.2024).
32. Александров В.В. (1981). *Кислотность неводных растворов*. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те.

References:

1. On safety of chemicals. Technical Regulation EAEU TR EAEU 041/2017. Approved by the Decision of the Council of the Eurasian Economic Commission on 03.03.2017, No. 19. [https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01413938/cncd\\_18052017\\_19](https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01413938/cncd_18052017_19) (accessed 10.08.2024) (in Russ.).
2. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Tenth revised edition. (2023). United Nations: New York and Geneva. <https://unece.org/sites/default/files/2023-07/GHS%20Rev10e.pdf> (accessed 10.08.2024).

3. Rooney, J.P., Choksi, N.Y., Ceger, P., Daniel, A.B., Truax, J., Allen, D. & Kleinstreuer, N. (2021). Analysis of variability in the rabbit skin irritation assay. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 122, 104920. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.104920>.
4. Bulanov, M.I. (1984). *Equilibrium calculations in analytical chemistry*. Leningrad: Himiya (in Russ.).
5. Simanova S.A., ed. (2004). *New reference book for chemist and technologist. Chemical equilibrium. Properties of solutions*. Saint Petersburg: ANO NPO «Professional» 2004 (in Russ.).
6. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. Consolidated text. [http://publications.europa.eu/resource/cellar/c6b6a31d-8359-11ee-99ba-01aa75ed71a1.0004.02/DOC\\_2](http://publications.europa.eu/resource/cellar/c6b6a31d-8359-11ee-99ba-01aa75ed71a1.0004.02/DOC_2) (accessed 07.05.2024).
7. GOST (State Standard) 33776-2016. Methods of test for chemicals of environmental hazard. Determination of pH, acidity and alkalinity. Moscow: Standartinform, 2019. 14 p. (in Russ.).
8. Lux, H. (1959). *Anorganisch-chemische Experimentierkunst*. Leipzig: J. A. Barth.
9. Bates, R.G. (1964). *Determination of pH. Theory and practice*. N. Y., London, Sydney: John Wiley & Sons Inc.
10. Nikol'sij, B.P. & Materova, E.A. (1980). *Ion-selective electrodes*. Leningrad: Himiya (in Russ.).
11. GOST (State Standard) 16287-77. Glass industrial electrodes for determination hydrogen ion activity SSI. Technical specifications (in Russ.).
12. Suhotin A.M., ed. (1981). *Handbook of electrochemistry*. Leningrad: Himiya (in Russ.).
13. ООО «Izmeritel'naya tekhnika». Glass combined electrode ESK-10603. Passport. GRBA 418422.004-04 PS (in Russ.).
14. *The State Pharmacopoeia of the USSR*. (1987). 11<sup>th</sup> ed. Volume 1. M.: Meditsina (in Russ.).
15. Izmajlov, N.A. (1976). *Electrochemistry of solutions*. 3<sup>rd</sup> ed. M.: Himiya (in Russ.).
16. Mettler Toledo, A.G. (2020). pH of non-aqueous samples. Measurement in organic solvents. <https://www.mt.com/ca/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/measurement-pH-organic-solvents.html> (accessed 10.08.2024).
17. Young, J.R., How, M.J., Walker, A.P., & Worth, W.M. (1988). Classification as corrosive or irritant to skin of preparations containing acidic or alkaline substances, without testing on animals. *Toxicol. In Vitro*, 2(1): 19–26. [https://doi.org/10.1016/0887-2333\(88\)90032-x](https://doi.org/10.1016/0887-2333(88)90032-x).
18. GOST (State Standard) 32423-2013. Mixtures classification of hazard for health. M.: Standartinform, 2014. 16 p (in Russ.).
19. GOST R (Russian Federation State Standard) 56958-2016. Guidance on the application of the criteria of chemicals for health hazard. Skin corrosion/irritation. M.: Standartinform, 2019. 11 p. (in Russ.).
20. GOST R (Russian Federation State Standard) 56959-2016. Guidance on the application of the criteria of chemicals classification for health hazard. Serious eye damage/eye irritation. M.: Standartinform, 2016. 11 p. (in Russ.).
21. Worth, A.P., Fentem, J.H., Balls, M., Botham, P.A., Curren, R.D., Earl, L.K., Esdaile, D.J. & Liebsch, M. (1998). An evaluation of the proposed OECD testing strategy for skin corrosion. *Altern. Lab. Anim.*, 26 (5): 709–720. <https://doi.org/10.1177/026119299802600512>.
22. OECD. Guidance Document on an Integrated Approach on Testing and Assessment (IATA) for Skin Corrosion and Irritation, OECD Series on Testing and Assessment, No. 203. (2017) Paris: OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264274693-en>.
23. OECD. Guidance Document on an Integrated Approach on Testing and Assessment (IATA) for Serious Eye Damage and Eye Irritation, OECD Series on Testing and Assessment, No. 263. 2<sup>nd</sup> ed. (2019). OECD Publishing: Paris. <https://doi.org/10.1787/84b83321-en>.
24. Worth, A.P., & Cronin, M.T. (2001). The use of pH measurements to predict the potential of chemicals to cause acute dermal and ocular toxicity. *Toxicology*, 169(2), 119–131. [https://doi.org/10.1016/s0300-483x\(01\)00494-2](https://doi.org/10.1016/s0300-483x(01)00494-2).

25. Murphy, J.C., Osterberg, R.E., Seabaugh, V.M., & Bierbower G.W. (1982). Ocular irritancy responses to various pHs of acids and bases with and without irrigation. *Toxicology* 23(4), 281–291. [https://doi.org/10.1016/0300-483x\(82\)90067-1](https://doi.org/10.1016/0300-483x(82)90067-1).
26. Ohno, Y., Kaneko, T., Inoue, T., Morikawa, Y., Yoshida, T., Fujii, A., Masuda, M., Ohno, T., Hayashi, M., Momma, J., Uchiyama, T., Chiba, K., Ikeda, N., Imanishi, Y., Itakagaki, H., Kakishima, H., Kasai, Y., Kurishita, A., Kojima, H., Matsukawa, K., Nakamura, T., Ohkoshi, K., Okumura, H., Saijo, K., Sakamoto, K., Suzuki, T., Takano, K., Tatsumi, H., Tani, N., Usami, M., & Watanabe, R. (1999). Interlaboratory validation of the in vitro eye irritation tests for cosmetic ingredients. (1) Overview of the validation study and Draize scores for the evaluation of the tests. *Toxicol. In Vitro*, 13(1), 73–98. [https://doi.org/10.1016/s0887-2333\(98\)00064-2](https://doi.org/10.1016/s0887-2333(98)00064-2).
27. Scheel, J., Heppenheimer, A., Lehringer, E., Kreutz, J., Poth, A., Ammann, H., Reisinger, K., & Banduhn, N. (2011). Classification and labeling of industrial products with extreme pH by making use of in vitro methods for the assessment of skin and eye irritation and corrosion in a weight of evidence approach. *Toxicol. In Vitro*, 25(7), 1435–1447. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2011.04.017>.
28. Hwang, J.H., Lee, S., Lee, H.G., Choi, D., & Lim, K.M. (2022). Evaluation of Skin Irritation of Acids Commonly Used in Cleaners in 3D-Reconstructed Human Epidermis Model, KeraSkin<sup>TM</sup>. *Toxics*, 10(10): 558. <https://doi.org/10.3390/toxics10100558>.
29. Hoffman, R.S., Howland, M.A., Kamerow, H.N., & Goldfrank, L.R. (1989). Comparison of titratable acid/alkaline reserve and pH in potentially caustic household products. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 27(4-5), 241–261. <https://doi.org/10.3109/15563658908994421>.
30. Buehler, E.V. (1998). An atypical result: noncorrosivity to skin and eye at pH 0.7. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 27(1 Pt 1), 84. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1183>.
31. Report of the Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals on its eleventh session held in Geneva on 9 December 2022. Addendum. Annex III. Amendments to the ninth revised edition of the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) (ST/SG/AC/10/30/Rev.9). <https://unece.org/info/events/event/369883> (accessed 07.05.2024).
32. Aleksandrov V.V. (1981). *Acidity of non-aqueous solutions*. Har'kov: Vishcha shkola. Izdatel'stvo pri Har'kovskom universitete (in Russ.).



## Импортозамещение в области химических и биологических технологий

УДК 547.539.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27015

**Закономерности процесса получения парадихлорбензола прямым хлорированием бензольного кольца. Обзор***Н. Ю. Ковалева<sup>1</sup>✉, К. А. Шиянова<sup>1</sup>, О. В. Шаповалова<sup>1</sup>, Ю. А. Трегер<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [natalia.kovaleva@chph.ras.ru](mailto:natalia.kovaleva@chph.ras.ru)

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г. после доработки: 31.10.2024 г.; принята к публикации: 05.11.2024 г.

**Аннотация** – Парадихлорбензол (п-ДХБ) является важным химическим веществом с широким спектром применения от фумиганта и антисептика до основного сырья для производства ценного пластика полифениленсульфида. Синтез п-ДХБ осуществляется хлорированием бензола. Это сложный процесс, который предполагает применение различных типов технологических реакторов, температурных режимов и катализаторов. Одним из наиболее важных аспектов синтеза п-ДХБ является выбор катализатора. В обзоре рассмотрены преимущества и недостатки различных катализаторов. С целью улучшения селективности процесса по отношению к п-ДХБ было проведено много исследований, обобщение и анализ которых представлены в предлагаемой статье. Обсуждаются возможные механизмы каталитических реакций. В обзоре также рассматриваются проблемы выделения п-ДХБ из реакционной массы с описанием основных технологических приемов, используемых для преодоления этих трудностей. Показано, что оптимизация параметров процесса получения п-ДХБ имеет решающее значение для повышения эффективности его синтеза и снижения себестоимости производства.

*Ключевые слова:* парадихлорбензол, хлорбензол, хлорирование бензола, катализаторы хлорирования, селективность.

## Import substitution in the field of chemical and biological technologies

UDC 547.539.2

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27015

**Regularities of the process of producing paradichlorobenzene by direct chlorination of the benzene ring. Review***Natalia Yu. Kovaleva<sup>1</sup>✉, Kseniya A. Shiyanova<sup>1</sup>, Oksana V. Shapovalova<sup>1</sup>, and Yuriy A. Treger<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [natalia.kovaleva@chph.ras.ru](mailto:natalia.kovaleva@chph.ras.ru)

Received: October 20, 2024; Revised: October 31, 2024; Accepted: November 05, 2024

**Abstract** – Paradichlorobenzene (p-DCB) is an important chemical with a wide range of uses from fumigant and antiseptic to a key raw material for the production of valuable plastic polyphenylene sulfide. The synthesis of p-DCB is carried out by chlorination of benzene. This is a complex process that involves the use of various types of process reactors, temperature conditions and catalysts. One of the most important aspects of p-DCB synthesis is the choice of catalyst. The review examines the advantages and disadvantages of various catalysts. In order to improve the selectivity of the process with respect to p-DCB, many studies have been carried out, a summary and analysis of which are presented in this article. Possible mechanisms of catalytic reactions are discussed. The review also discusses the problems of isolating p-DCB from the reaction mass with a description of the main technological methods used to overcome these difficulties. It has been shown that optimization of the process parameters for the production of p-DCB is crucial for increasing the efficiency of its synthesis and reducing production costs.

*Keywords:* paradichlorobenzene, chlorobenzene, benzene chlorination, chlorination catalysts, selectivity.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Парадихлорбензол – ценный побочный продукт промышленного хлорорганического синтеза, получаемый при производстве хлорбензола [1–3]. Его химическая структура с двумя атомами хлора и остаточными реакционными центрами ароматического кольца открывает широкие возможности для получения различных продуктов, представляющих потенциальный интерес для малой химии и основного органического синтеза. п-ДХБ широко используется в качестве сырья для производства антисептиков, консервантов в кожевенной промышленности, красителей, фармацевтических препаратов, а также мономеров, таких как диизоцианаты фенилендиамина и парахлорстирола, которые служат основой для получения ионообменных и макромолекулярных функциональных мембран, а также фоточувствительных полимеров [4, 5]. Помимо использования в производстве различных химикатов и пластмасс, п-ДХБ также используется в качестве инсектицидного фумиганта и освежителя воздуха. При внесении в почву он эффективен для борьбы с личинками жуков, повреждающими виноградную лозу и саженцы фруктов [6, 7].

п-ДХБ – химически неактивное вещество, не разлагается на воздухе и длительное время сохраняется в почве, исчезая только за счет испарения. Природных источников трех изомеров дихлорбензола ( орто-, мета-, и п-ДХБ) не существует [8].

Потребность в п-ДХБ в последние годы возросла в связи с его использованием в качестве основного сырья для производства полифениленсульфида – технического пластика [9–13], выдерживающего высокие температуры, обладающего низкой газопроницаемостью и электроизоляционными свойствами [14–16].

Лидерами в производстве полифениленсульфида являются США и Япония. Только в Японии выпуск этого пластика за период с 2005 по 2009 годы вырос более чем в 5 раз [4].

До недавнего времени в России потребность в пара-дихлорбензоле удовлетворялась в первую очередь при выделении его из побочных продуктов производства хлорбензола, где содержание изомеров дихлорбензола в продуктах реакции могло достигать 5–10% мас.. Однако при повышении спроса на п-ДХБ даже при наличии значительных мощностей по получению хлорбензола возникает необходимость его целевого производства. Поэтому разработка современного, экологически чистого промышленного процесса получения п-ДХБ представляется очень актуальной.

В этой работе рассмотрены фундаментальные принципы получения и выделения п-ДХБ из смеси изомеров.

Целью данного обзора является анализ и выявление закономерностей процесса производства п-ДХБ для разработки или улучшения и оптимизации существующих технологий, которые будут направлены на удовлетворение растущего спроса на п-ДХБ и создание эффективного и устойчивого производственного процесса при минимальном воздействии на окружающую среду.

Важно отметить, что выборочно получить только п-ДХБ невозможно. Независимо от используемого метода производства, реакционная смесь будет содержать изомеры дихлорбензола, а также трихлорбензолы и другие побочные продукты. Полное разделение этих изомеров с помощью одного процесса массообмена практически невозможно. Поэтому ключевой практической задачей является увеличение выхода п-ДХБ при подавлении глубокого хлорирования и других побочных реакций. Не менее важна разработка надежной технологии выделения целевого продукта. Высокая чистота п-ДХБ необходима при его использовании в синтезе лекарств или в качестве сырья для синтеза полифениленсульфида. Таким образом, эффективный и действенный метод выделения п-ДХБ имеет решающее значение для его коммерческого применения. Были разработаны различные способы производства п-ДХБ [17], однако по-прежнему необходим более простой процесс, обеспечивающий более низкие затраты и высокие выходы.

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

Парадихлорбензол это бесцветное кристаллическое твердое вещество с приятным запахом, которое существует в двух модификациях. Температура плавления  $\alpha$ -модификации составляет  $53,5^{\circ}\text{C}$ , температура плавления  $\beta$  модификации –  $54^{\circ}\text{C}$ , а температура кипения –  $174,5^{\circ}\text{C}$  [2].

п-ДХБ плохо растворяется в воде и плохо расщепляется почвенными организмами. Он также липофилен и может накапливаться в жировых тканях при употреблении человеком или животными [8].

В настоящее время существуют два основных коммерчески используемых метода получения п-ДХБ:

1. Метод жидкофазного селективного хлорирования бензола (или хлорбензола) в присутствии катализаторов до достижения концентрации п-ДХБ в реакционной массе, достаточной для его эффективного выделения из концентрированных растворов (40–50% мас. п-ДХБ).

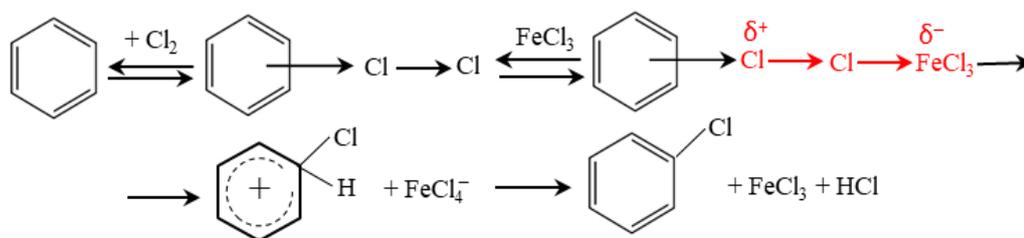
2. Метод выделения п-ДХБ из разбавленных кубовых продуктов производства хлорбензола с концентрацией п-ДХБ всего 1–3% мас.

В обоих методах решающее значение имеет селективность по отношению к п-ДХБ или пара-селективность (ПСК), поскольку образуются другие изомеры дихлорбензола и полихлорированные бензолы. ПСК обычно рассчитывается по формуле:  $ПСК = П / (П + О)$ , где П это содержание п-ДХБ в реакционной смеси, а (П+О) сумма содержания п-ДХБ и о-ДХБ. Температура, катализаторы и соотношения реагентов являются основными параметрами, оптимизация которых позволит достичь более высокого выхода п-ДХБ и подавления образования нежелательных побочных продуктов.

Авторы работы [1] считают, что применение технологии выделения п-ДХБ из разбавленных кубовых продуктов вряд ли целесообразно в связи с очень незначительным объемом производства хлорбензола в России. В основу производства должен быть положен метод селективного хлорирования бензола до п-ДХБ (вышеуказанный метод 1).

### МЕХАНИЗМ ПРЯМОГО ХЛОРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА

Метод получения дихлорбензолов заключается в хлорировании бензола (или хлорбензола) газообразным хлором. В присутствии катализаторов реакция протекает по механизму электрофильного замещения. Сначала образуется  $\pi$ -комплекс бензола с молекулой хлора. Роль катализатора в этом случае сводится к взаимодействию с этим комплексом, что способствует поляризации связей и образованию карбокатиона [18]. На рис. 1 представлена схема реакции с предварительным образованием комплекса, в котором один из атомов хлора приобретает высокую электрофильность (выделен красным цветом).



**Рис. 1.** Схема реакции электрофильного замещения при хлорировании бензола (хлорбензола) газообразным хлором в присутствии катализатора на основе  $FeCl_3$ .

**Fig. 1.** Scheme of the reaction of electrophilic substitution during the chlorination of benzene (chlorobenzene) with gaseous chlorine in the presence of a catalyst based on  $FeCl_3$ .

Уравнение скорости этой реакции подтверждено экспериментально и имеет вид:

$$W = k \cdot [FeCl_3] \cdot [C_6H_6] \cdot [Cl_2] \quad [1, 18].$$

Константа скорости хлорирования хлорбензола на порядок ниже, чем константа скорости хлорирования бензола, поскольку атом хлора дезактивирует ароматическое ядро и направляет следующий атом хлора преимущественно в орто- и параположение [18].

Дальнейшее хлорирование приводит к образованию 1,2,4-трихлорбензола, который затем можно перевести в тетра-, пента- и гексахлорбензолы. Концентрацию п-ДХБ в реакционной массе увеличивают до тех пор, пока он не будет эффективно выделен из концентрированного раствора.

Реакция хлорирования бензола экзотермична, и температура оказывает существенное влияние на ход процесса хлорирования. Более низкие температуры (40–60°C) предпочтительны для процесса хлорирования бензола с получением моноклорбензола, тогда как более высокие температуры (70–100°C) ускоряют реакцию и приводят к образованию большего количества полихлорзамещенных бензолов. Таким образом, положение и количество атомов хлора можно изменять, регулируя температуру процесса.

При жидкофазном хлорировании хлорбензола образуются орто- и парадихлорбензолы, тогда как в газофазной реакции без катализатора при температуре 450–600°C образуется преимущественно мета-изомер. Обычно пара-дихлорбензол выделяется из смеси дихлорбензолов многократной перекристаллизацией или вымораживанием за счет более высокой температуры плавления последнего в сравнении с другими изомерами [19].

#### КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

Селективность образования п-ДХБ можно улучшить, регулируя условия реакции, такие как температура и время пребывания в реакторе. Кроме того, правильный выбор катализатора также может способствовать повышению селективности.

##### *Катализаторы на основе кислот Льюиса*

В многочисленных исследованиях было показано, что катализаторы на основе кислот Льюиса, такие как хлорид железа(III), хлорид сурьмы(III) и хлорид алюминия, повышают селективность образования п-ДХБ при хлорировании хлорбензола или бензола по сравнению с объемной реакцией (без катализатора) [1, 3, 20–23]. Реакцию можно проводить при температурах от 0 до 100°C, в зависимости от конкретного катализатора и используемых условий реакции. Но, если температура реакции слишком высока, содержание побочных продуктов реакции будет увеличиваться [24].

Для повышения ПСК и минимизации образования высших полихлоридов применяются комбинированные катализаторы, состоящие из кислоты Льюиса в качестве основного катализатора и в качестве добавок (сокатализаторов) неорганических соединений, таких как сера, йод или дихлорид серы, [17, 22, 25], а также органических соединений, например, N-хлоркарбонилфенотиазин (N-ХКФ) или N-фенил(тио)фталимид (N-ФТФ) [20, 26, 27] или смесь неорганических и органических добавок [17] (табл. 1).

Из таблицы 1 видно, что при примерно равных условиях проведения процесса в присутствии треххлористого железа при 60°C ПСК увеличивается в следующем ряду сокатализаторов:

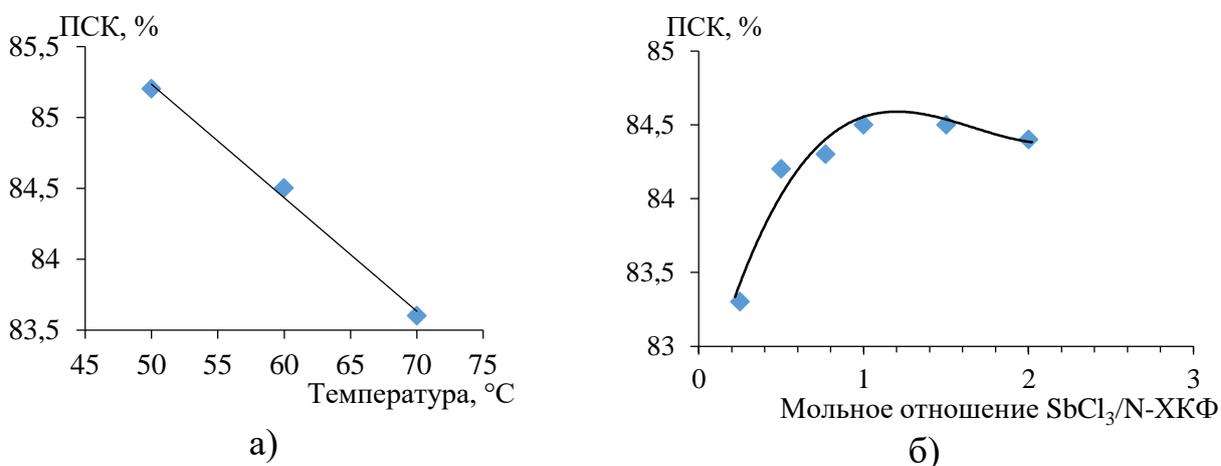


Очень важным показателем для каталитических систем является соотношение катализатора к сокатализатору (К/СК). Так для одной и той же каталитической системы (№№ 11 и 12, табл. 1) в одинаковых условиях снижение содержания сокатализатора до  $K/CK = 1/0,5$  приводит к значительному снижению ПСК с 84,3% до 60,5% (табл. 1).

Таким образом, оптимизация объединенной концентрации каталитической системы может значительно улучшить селективность производства п-ДХБ и уменьшить образование нежелательных побочных продуктов, тем самым повышая выход целевого продукта реакции.

Кроме того, из данных табл. 1 прослеживается тенденция увеличения селективности при снижении температуры реакции хлорирования (№№ 16, 17).

Применение замещенных фенотиозинов в качестве сокатализатора при хлорировании бензола в присутствии  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  или  $SbCl_3$  предлагается также в работе [21]. Авторами этого патента проведены детальные исследования процесса получения п-дихлорбензола с высокой ПСК до 85,2% и коротким временем реакции (5 часов). Показано, что для катализатора на основе  $SbCl_3$  ПСК снижается с повышением температуры реакции (рис. 2 а), что согласуется с аналогичными данными для  $FeCl_3$  (табл. 1). С увеличением мольного отношения  $SbCl_3/N$ -ХКФ ПСК сначала увеличивается, а затем плавно снижается (рис. 2 б). Приведенные на рисунках графики построены по данным представленным в [21].



**Рис. 2.** Зависимость ПСК для каталитической системы  $SbCl_3$  и N-ХКФ а) от температуры реакции. б) от молярного отношения.

**Fig. 2.** Dependence of the PSC for the catalytic system  $SbCl_3$  and N-chlorocarbonylphenothiazine a) on the reaction temperature, b) on the molar ratio.

**Таблица 1.** ПСК катализаторов на основе кислот Льюиса и отношение П/О в зависимости от условий процесса и природы сокатализатора

Table 1. PSC of Lewis acid catalysts and P/O ratio depending on process conditions and the nature of the cocatalyst

№	Катализатор (К)	Сокатализатор (СК)	Условия процесса	ПСК %	П/О	Ссылки
1	FeCl <sub>3</sub>	нет	FeCl <sub>3</sub> /бензол = 0,0088 моль/моль, 3 ч; 80°C	60	1,5	[30]
2	AlCl <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>	К / СК = 5 / 2 (масс.); К / СК = 4,7 / 1 (мольн.); 20–30 мин, 40°C.	59,9	2,0	[25]
3	SbCl <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>	К / СК = 5 / 2 (масс.); К / СК = 2,8 / 1 (мольн.), 20–30 мин, 12°C.	72,3	2,7	
4	FeCl <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>	К / СК = 5 / 2 (масс.); К / СК = 4,7 / 1 (мольн.), 20–30 мин, 60°C.	68,3	2,7	
5	FeCl <sub>3</sub>	SCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 1200–1500 ppm (масс.), К / СК = 5 / 3–12 / 7 (масс.), К / СК = 1.1 / 1 (мольн.) 60–70°C, время не указано.	76,0	3,1	[22]
6	FeCl <sub>3</sub>	S	К / СК = 0,076 / 0,02 (масс.), К / СК = 7,5 / 1 (мольн.); 6–8 ч; 60–70°C.	73,6	2,6	[17]
7	FeCl <sub>3</sub>	S+дифениламин	К / СК = 0,152 / (0,089/0,47) (масс.), К / СК = 0,33 / (1 / 1) (мольн.); 8 ч; 60–70°C.	75,5	3,1	
8	FeCl <sub>3</sub>	S+дифениламин	К / СК масс. = 0,15 / (0,177 / 0,93), К / СК ; = 0,16 / (1 / 1) мольн.; 8 ч; 60–70°C.	76,2	3,2	
9	FeCl <sub>3</sub> +AlCl <sub>3</sub>	Тетрабутиламмоний бромид	К / СК = (0,076/0,079) / 0,22 (масс.); К / СК = (6,8/7,9) / 1 (мольн.); смесь FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , продували HCl и Cl <sub>2</sub> 99 часов при 40–50°C. Потом добавляли тетрабутиламмоний бромид и продолжали продувку хлором 4 ч при температуре 60–65°C.	80,4	4,1	
10	SbCl <sub>3</sub>	N-ХКФ	SbCl <sub>3</sub> в бензоле 745 ppm (масс.); К / СК = 5,23 / 5,99 (масс.); К / СК = 1 / 1 (мольн.); 5 ч; 60°C	84,5	5,5	[20]
11	FeCl <sub>3</sub>	N-ХКФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 450 ppm (масс.); К / СК = 65 / 0,7 (масс.) К / СК = 1 / 1,2 (мольн.); 5 ч; 60°C.	84,3	5,4	
12	FeCl <sub>3</sub>	N-ХКФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 450 ppm (масс.); К / СК = 5,23 / 2,95 (масс.); К / СК = 1 / 0,5 (мольн.); 5 ч; 60°C.	60,5	1,04	
13	FeCl <sub>3</sub>	N-ХКФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 490 ppm (масс.); К / СК = 65 / 0,7 (масс.); 1 / 1,2 (мольн.); 4,5 ч; 60°C.	83,6	5,1	

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА ПРЯМЫМ ХЛОРИРОВАНИЕМ

Продолжение таблицы 1

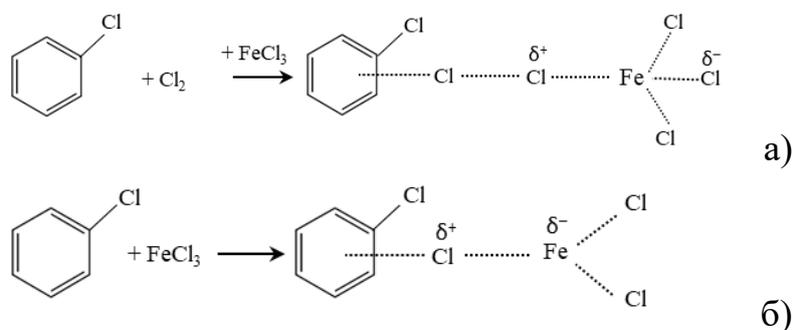
14	AlCl <sub>3</sub>	Фениловый эфир 10Н-фенотиазин-10- карбоновой кислоты	AlCl <sub>3</sub> 0,35 ммоль на моль бензола; К / СК = 0,60 / 1 (мольн.); 2,5 ч; 150 мин; 50°C.	86,6	6,5	[26]
15	AlCl <sub>3</sub>	10-хлоркарбонил- 10Н-фенотиазин	AlCl <sub>3</sub> 0,35 ммоль на моль бензола; К / СК = 0,5 / 1 (мольн.); 170 мин; 50°C.	85,38	5,8	
16	FeCl <sub>3</sub>	N-ФТФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 360 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 60°C.	75,2	3,03	[27]
17	FeCl <sub>3</sub>	N-ФТФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 360 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 40°C.	78,7	3,7	
18	FeCl <sub>3</sub>	N-ФТФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 380 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 30 часов; 60°C.	75,7	3,1	
19	FeCl <sub>3</sub>	S	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 250 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 60°C.	72,8	2,7	
20	FeCl <sub>3</sub>	S	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 320 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 60°C.	74,1	2,9	
21	FeCl <sub>3</sub>	N-ХКФ	FeCl <sub>3</sub> в бензоле 260 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 30 часов; 60°C.	82,0	4,6	

Замена для  $\text{FeCl}_3$  фенотиазина на серу в качестве сокатализатора привело к снижению ПСК с 83,4 до 75,6% при одинаковых отношении катализатор/сокатализатор = 1,2 и температуре реакции хлорирования  $60^\circ\text{C}$  [21].

Применение замещенных фенотиазинов значительно увеличивает ПСК, но эти соединения являются дорогостоящими.

В патенте [28] предложен усовершенствованный и эффективный парофазный способ, применение которого дает смесь п-ДХБ и о-ДХБ с соотношением п-ДХБ к о-ДХБ (П/О) в диапазоне от 20/1 до 30/1 с ПСК от 95 до 97%. В качестве катализатора использовали  $\text{FeCl}_3$ . Авторы предлагают два различных механизма реакции хлорирования. Первый из них включает хлорирование хлорбензола газообразным хлором с использованием кислоты Льюиса (рис. 3 а). Второй механизм, заключается в прямом хлорировании хлорбензола хлоридом металла, например,  $\text{FeCl}_3$  (рис. 3 б).

Механизмы и переходные состояния проиллюстрированы следующими уравнениями:



**Рис. 3.** Схема реакции хлорирования хлорбензола газообразным хлором в присутствии  $\text{FeCl}_3$ . (а); схема реакции прямого хлорирования хлорбензола трихлоридом железа (б).

**Fig. 3.** Scheme of the reaction of chlorination of chlorobenzene with gaseous chlorine in the presence of  $\text{FeCl}_3$ . (a); scheme of the reaction of direct chlorination of chlorobenzene with iron trichloride (b).

Доказательством этой двойственности механизмов является то, что хлорид железа может растворяться в хлорбензоле и не реагировать с ним до тех пор, пока смесь не нагреется до  $125^\circ\text{C}$  или выше. Однако, если к  $\text{FeCl}_3$ , растворенному в хлорбензоле, добавить хлор, то реакция протекает достаточно интенсивно даже при комнатной температуре.

Из рисунка 3 видно, что объемная группа железа находится на расстоянии одного атома дальше от молекулы хлорбензола в схеме 3 а, чем в схеме 3 б. Это означает, что стерические препятствия орто-замещению существенно более важны в реакции прямого хлорирования хлорбензола хлоридом железа.

В этой же работе [28] для решения проблемы закупорки и ограничения прохождения потока в реакторе через слой катализатора смесь  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  наносили на пористый носитель вермикулит путем их совместного осаждения. Показано, что добавление небольшого количества (около 5%)  $\text{AlCl}_3$  к  $\text{FeCl}_3$  снижает температуру реакции со  $155$  до  $125^\circ\text{C}$ , а также увеличивает ПСК с 92 до 96%, при этом трихлорбензол не образуется.

### *Катализаторы на основе цеолитов*

На селективность процесса на цеолитных катализаторах влияет наличие обменных ионов цеолита, а также кислотность и размер пор катализатора. Цеолит – это кристаллический алюмосиликат со структурой, состоящей из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ . Известно множество его разновидностей, различающихся по способу соединения тетраэдров. В качестве исходного материала для катализатора могут быть использованы как природные, так и синтетические цеолиты. Однако обычно предпочтительным является синтетический цеолит с низким содержанием примесей и высокой кристаллическостью. [29].

В научной литературе представлено значительное количество публикаций по исследованию каталитических свойств цеолитов для селективного получения п-ДХБ [24, 30, 31–35]. Цеолиты имеют преимущество в качестве катализаторов хлорирования ароматических соединений из-за их высокой степени конверсии: бензол конвертируется почти полностью, а хлорбензол – более 90%. Кроме того, применение цеолитов может упростить получение целевого продукта, поскольку цеолитный катализатор можно легко отделить от реакционной смеси фильтрованием. Основными факторами, определяющими активность цеолитов, являются структура решетки, соотношение Si/Al, природа катиона и степень катионного обмена. Однако цеолиты обладают недостаточной механической прочностью, а образующаяся в ходе реакции соляная кислота может разрушать решетку цеолита, вызывая значительное снижение каталитической активности.

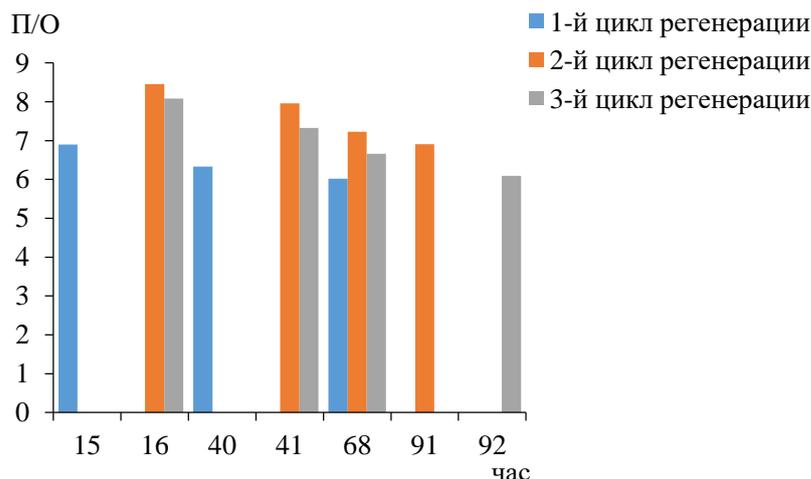
В патенте [36] подробно описан процесс регенерации катализатора на основе цеолита типа L. Цеолит L способствует высокому соотношению П/О в конечном органическом продукте реакции, когда хлорирование прекращено и основным побочным продуктом является о-ДХБ. Однако его эффективность в этом отношении снижается при продолжительном использовании. Авторы установили, что цеолит L, который ранее использовался в качестве катализатора каталитического хлорирования бензола и/или хлорбензола, может быть существенно реактивирован обработкой водяным паром. Обработка паром позволяет восстановить довольно высокие отношения П/О, тем самым продлевая срок службы катализатора. Также было обнаружено, что обработка паром первичного катализатора на основе цеолита L, то есть катализатора, который ранее не использовался в реакциях хлорирования, часто позволяет получить более высокие соотношения П/О на ранних этапах срока службы катализатора, чем когда он не обработан паром. Причины этого пока не ясны.

В патенте приводятся подробные характеристики процесса регенерации паром:

- Пар, используемый для контакта с цеолитом L во время реактивации, может представлять собой влажный насыщенный пар, сухой насыщенный пар или перегретый пар.
- Давление пара, с которым контактирует цеолит L, может варьироваться в широких пределах предпочтительно в районе 480–690 кПа.

- Температура пара, с которым контактирует цеолит L, также может широко варьироваться. Оптимальны температуры в диапазоне от 150°C до 170°C.
- Время, в течение которого катализатор цеолит L контактирует с паром, зависит от таких факторов, как давление пара, количество катализатора, обрабатываемого паром, история катализатора (период который использовался с момента последней обработки паром, условия предыдущей обработки паром, количество и продолжительность предыдущих циклов использования и обработки паром и т. д.), а также способ контакта катализатора с паром. Оптимальный период находится в диапазоне от 5 до 12 часов.
- Сушка катализатора может быть осуществлена с помощью широкого спектра методов. Предпочтительно сушку осуществлять с использованием продувки азотом при температуре около 100°C в течение 6–18 часов.

На рисунке 4 представлено изменение отношения П/О в зависимости от времени реакции и количества циклов регенерации катализатора паром по данным, приведенным в [36]. Из рисунке 4 видно, что, хотя соотношение П/О несколько снижается по мере использования в каждом цикле регенерации, тем не менее катализатор может быть реактивирован посредством обработки паром.



**Рис. 4.** Изменение отношения П/О в зависимости от времени реакции и количества циклов регенерации катализатора паром.

**Fig. 4.** Change in the P/O ratio depending on the reaction time and the number of cycles of catalyst regeneration with steam.

В работе [37] предложен способ получения паразамещенных галогенпроизводных бензола (предпочтительно бром- или хлорпроизводных), который включает галогенирование бензола и/или производное бензола, где в качестве катализатора галогенирования используют цеолит Y, модифицированный солью металла (NaCl, CsCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaSO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, KCl, LaCl<sub>3</sub>).

ПСК составляла в зависимости от состава катализатора от 71,2% при конверсии моноклорбензола 56,5% (катализатор Na-Y с содержанием 30% масс. KCl) до 85,1% при конверсии моноклорбензола 67,5% (катализатор Na-Y с

содержанием 30% масс. NaCl). Особенностью изобретения является то, что тип реактора и условия реакции не являются особенно критичными, поскольку бензол и/или производное бензола эффективно контактируют с галогенирующим агентом на катализаторе. Реакцию галогенирования можно проводить либо в газовой фазе, либо в жидкой фазе, но реакция в жидкой фазе является оптимальной. В качестве реакционного сосуда можно использовать любой из реакторов периодического, полупериодического и непрерывного действия. Катализатор можно использовать в форме неподвижного или псевдооживленного слоя.

В патенте [38] описан жидкофазный процесс получения п-ДХБ хлорированием бензола (хлорбензола). Катализатор, используемый в процессе, представляет собой цеолит типа L, обработанный щелочным раствором с pH 11 или выше при температуре от 0 до 100°C в течение 0,5–100 часов. Заявленная конверсия бензола (хлорбензола) составляет 67%, а выход п-ДХБ – 60%.

Метод газофазного галогенирования, в котором в качестве катализатора используется цеолит, имеющий размер пор от 5 до 13 Å, такой как молекулярное сито 5A, 10X, 13X или цеолит типа HY, представлен в работе [24]. Этот процесс приводит к преобладающему образованию п-ДХБ. Кроме того, сделано предположение, что дезактивация катализатора газообразным хлористым водородом менее выражена по сравнению с действием соляной кислоты при жидкофазном хлорировании.

Лабораторный метод получения п-ДХБ из хлорбензола прямым хлорированием предложен в работе [39]. Процесс предполагает использование катализаторов на основе молекулярных сит REUSY (редкоземельный Y-цеолит) в петлевом реакторе при температуре 70–75°C в темноте. Реакционную массу многократно циркулируют во время проведения процесса, выход п-ДХБ достигает 89%. Авторы утверждают, что селективность значительно повышается за счет низкого содержания натрия в катализаторе. Но возможно, что на повышение селективности влияет и содержание в катализаторе  $Re_2O_3$ . Так, например, содержание редкоземельных элементов в носителе эффективно повышает активность катализатора и степень конверсии при крекинге тяжелого масла [40].

В недавней исследовательской работе [41] получены интересные результаты по синтезу п-ДХБ. Авторами применена методика, исключая получение изомеров дихлорбензола и ведущая к образованию п-ДХБ и 1,2,4-трихлорбензола. В качестве гетерогенного катализатора хлорирования применен цеолит типа NaY со средним размером частиц 3–6 мкм. Показана возможность многократного использования гетерогенного катализатора и его регенерации. Процесс хлорирования проводился в два этапа с использованием процесса избыточного хлорирования реакционной массы (с небольшим избытком хлора в 1,3–1,5 раза) после первой стадии эквимольного хлорирования хлорбензола в присутствии цеолита.

В настоящее время цеолиты в качестве катализаторов используются только в лабораторных исследованиях, но у них есть потенциал для применения в промышленности, поскольку они имеют более высокую ПСК,

чем традиционные процессы с использованием катализатора на основе кислоты Льюиса.

### ***Механизм хлорирования на цеолитных катализаторах***

В ранних работах по изучению механизма хлорирования бензола (хлорбензола) в присутствии катализаторов на основе цеолитов различного типа [42] авторы изучали жидкофазное галогенирование алкил- и галогенбензолов с использованием цеолитов X-типа. Они наблюдали высокие значения П/О и предположили, что такие высокие П/О обусловлены специфической ориентацией субстрата в порах цеолитов, что приводит к стерическим затруднениям в орто-положении. В работе [43] было исследовано жидкофазное бромирование галогенбензолов на цеолитах Y-типа. Авторы показали, что каталитическая активность и отношение П/О зависят от таких факторов, как тип катиона и степень катионного обмена. В работе [44] были продолжены и расширены исследования в этом направлении. Рассмотрена взаимосвязь между характером активного центра и ПСК. Особое внимание уделено использованию так называемых соледержащих цеолитов. Исследования, проведенные с помощью фотоэлектронного спектрометра (ESCA) показали перенос электрона от хлорид-аниона к алюминию, а ЯМР  $^{27}\text{Al}$  показал, что натрий при  $S_{II}$  перемещается в направлении центра содалитового каркаса. Таким образом, авторы показали, что кислотная сила активного центра ослабляется из-за содержания солей и, как следствие, увеличивается параселективность. Хлорирование происходит в порах цеолитов, при этом пропитка цеолитов NaCl увеличивает ПСК примерно на 5–6%. По-видимому, NaCl блокирует или каким-то образом влияет на менее селективный активный центр на внешней поверхности. Возможно менее поляризованный хлор в активном центре отличает разницу электронных плотностей в орто- и пара-положениях хлорбензола, что приводит к увеличению ПСК. Хотя эффект модификации солью до конца еще не ясен.

### ***Катализаторы на основе алюмосиликата и силикагеля***

Катализаторы на основе алюмосиликата и силикагеля КСК исследовались как перспективные промышленные катализаторы хлорирования бензола (хлорбензола) в работах [1, 3, 4]. Степень конверсии бензола составила 99,8%, при этом силикагель КСК и алюмосиликат продемонстрировали довольно высокую селективность по п-ДХБ – 72% и 69% соответственно. Эти катализаторы обладают более высокой механической прочностью по сравнению с цеолитами и хорошим сочетанием кислотно-основных свойств поверхности, что приводит к повышению селективности в процессе хлорирования.

С учетом того, что скорость хлорирования бензола на порядок выше скорости хлорирования хлорбензола до дихлорбензолов, становится очевидным, что именно скорость хлорирования хлорбензола определяет скорость процесса получения п-ДХБ. Поэтому можно сделать вывод, что в качестве сырья должен использоваться бензол.

В настоящее время наиболее распространенным катализатором для синтеза п-ДХБ остается хлорид железа из-за его низкой стоимости, длительного срока службы, поддержания производительности процесса и относительно низкого выхода полихлоридов бензола при высоких уровнях исходной конверсии хлорбензола.

### ТИПЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ РЕАКТОРОВ

Использование реактора периодического действия в процессе синтеза п-ДХБ позволяет лучше контролировать условия реакции и легче управлять ходом реакции. Однако необходимость частой загрузки и разгрузки реактора в таком процессе может привести к увеличению времени производства. Чисто периодические реакции обычно применяют только тогда, когда хлорирующий агент либо медленно производит молекулярный хлор, либо медленно реагирует с бензолом, хлорбензолом или их смесью в условиях реакции [37].

В качестве альтернативы используют реактор непрерывного действия, который позволяет непрерывно подавать реагенты и выгружать продукты при поддержании постоянной скорости потока и условий реакции. Это может привести к повышению производительности и сокращению времени производства. Однако непрерывный процесс может быть более сложным и требовать более сложных систем управления для обеспечения постоянного качества продукции и безопасности процесса [20, 21, 45].

Выбор типа реактора для процесса хлорирования бензола и хлорбензола будет зависеть от различных факторов, включая производственные цели, желаемое качество продукта, доступные ресурсы и соображения безопасности. Ввиду того, что реакция сопровождается большим выделением тепла, регламентирующим временем процесса является снятие тепла реакции, поэтому это тоже должно учитываться при выборе типа реактора.

В таблице 2 представлены данные по составу реакционной массы для процессов хлорирования в непрерывном и периодическом режимах.

**Таблица 2.** Состав реакционной смеси хлорирования бензола при различных режимах проведения процесса

**Table 2.** Composition of the reaction mixture for benzene chlorination under different process conditions

Компоненты	Хлорирование в непрерывном режиме, T = 60°C	Хлорирование в периодическом режиме, T = 60°C
Бензол, мас.%	4,3	0,06
Хлорбензол, мас.%	30,3	32,5
п-Дихлорбензол, мас.%	55,0	56,4
о-Дихлорбензол, мас.%	10,8	11,0
м-Дихлорбензол, мас.%	0,19	0,10
Трихлорбензолы, мас.%	0,53	0,1
FeCl <sub>3</sub> , частей на миллион по массе	340	300
ПСК, %	83,5	83,6

*Примечание:* Таблица составлена на основании данных, приведенных в [21].

В качестве катализатора использовался  $\text{FeCl}_3$ , а сокатализатора N-ХКФ при их мольном соотношении = 1,0. Время удерживания реакционной жидкости в реакторе – 5 часов. Из таблицы видно, что содержание в реакционной смеси п-дихлорбензола наибольшее среди всех изомеров и составляет от 55,0 до 56,4% мас. и мало зависит от режима хлорирования. Величина ПСК составила 83,5% и 83,6% для непрерывного и периодического режима соответственно.

В работах [1, 3] с целью отвода значительного количества тепла, выделяющегося при хлорировании бензола, было предложено использование выносного теплообменника. Проведенные авторами расчеты и последующее конструирование реактора показали, что высота реакционной части аппарата определяется габаритами выносного теплообменника. Изученная в этих статьях кинетика процесса хлорирования позволила разработать математическую модель реактора и предложить конструкцию промышленного реактора для производства п-ДХБ мощностью 3000 тонн в год.

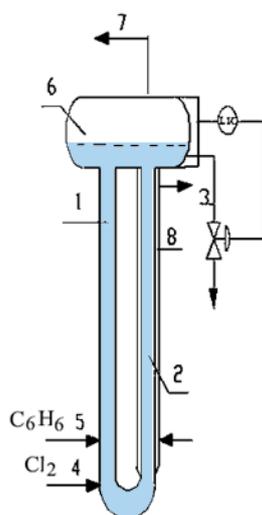
В ряде патентов предлагается использовать трехступенчатые реакторы с неподвижным или суспензионным слоем катализатора, которые позволяют проводить более эффективное и селективное хлорирование [30, 45]. В изобретении [30] используется катализатор, содержащий цеолит. Показано, что наиболее оптимальным является цеолит бета-типа (BEA) с большим размером пор. Было обнаружено, что в случае гомогенного катализатора, такого как хлорид железа, реакция протекала не только последовательно, но и одновременно, тогда как в случае гетерогенного цеолитного катализатора почти 100% реакции протекало последовательно. Поэтому, по мнению авторов, для гомогенного катализатора, не обладающему сопротивлением диффузии, ПСК составляет всего 60%, в то время как при использовании в качестве катализатора цеолита достигает 72%. Кроме того, в последнем случае ПСК практически не зависела от температуры реакции и количества катализатора в реакторе.

Реактора с циркуляционным потоком, позволяют проводить хлорирование при более низкой температуре, что упрощает процесс и повышает выход продукта за счет оптимизации каждого условия реакции [30, 46].

Применение петлевого реактора описывается в патенте [47]. Метод обеспечивает получение хлорбензола, п-ДХБ и о-ДХБ в ходе хлорирования бензола. Способ включает непрерывную подачу осушенного бензола и хлора с катализатором, обладающим высокой активностью и высокой ПСК. Количество подаваемого бензола возможно до 2,0 т/час на кубический метр объемного петлевого реактора, оптимально 0,8–1,5 т/час. Реакция проводится в реакторе при 40–50°C в течение 0,5–1,5 ч с получением п-ДХБ, о-ДХБ и хлорбензола. Оптимальное отношение длины к диаметру петлевого реактора 20. Катализатор содержит пентасульфид сурьмы, трисульфид сурьмы, трисульфид железа, хлорид железа плюс сера и пирит железа плюс сера. Используемый катализатор измельчают в порошок с оптимальным размером менее 2 микрон; количество используемого катализатора составляет 0,06–0,1% от количества добавленного

бензола. Отношение П/О составило 3 к 1. Пропорции продуктов (хлорбензол, п-ДХБ и о-ДХБ) в соответствии с потребностями можно регулировать, поэтому метод имеет эксплуатационную гибкость. Побочного продукта полихлорбензола нет. Реактор с внешним контуром имеет бóльшую площадь теплообмена, чем реактор с внутренним контуром, и общая циркулирующая охлаждающая вода может удовлетворить потребность в теплопередаче.

Как показано на рисунке 5, петлевой реактор состоит из основной трубы реактора (1), внешней циркуляционной трубы (2), выпускного отверстия (3), сопла для газообразного хлора (4), отверстия для подачи бензола (5), сепаратора газа и жидкости (6), выхлопной трубы (7) рубашки для охлаждения (8).



**Рис. 5.** Схема петлевого реактора.

**Fig. 5.** Loop reactor diagram.

В последнее время появились патенты, где проведение синтеза п-ДХБ проводится в микроканальных реакторах. Микроканальный реактор представляет собой устройство, в котором химические реакции протекают в ограниченном пространстве с размером менее 1 мм; наиболее типичной формой такого удержания являются микроканалы. Микрореактор представляет собой новый тип миниатюрного реактора с непрерывным потоком, в котором структурные каналы микронного размера используются в качестве ядра для осуществления реакции, смешивания, разделения и других функций. Приставка «микро» означает не маленький размер реактора или небольшой выход продукта, а то, что жидкостные каналы имеют микрометровый или миллиметровый масштаб. Хотя микроканальный реактор может синтезировать химические вещества только в небольших количествах, масштабирование до промышленных объемов – это просто процесс увеличения количества микрореакторов. Такие микрореактора обладают значительными преимуществами. Благодаря микроструктуре внутри микрореактора его удельная площадь поверхности очень велика, отсюда хорошая тепло- и массообменная способность. Коэффициент теплообмена обычно составляет не

менее 25 кВт/м<sup>2</sup>·К, что позволяет реализовать мгновенное равномерное перемешивание и эффективную теплопередачу материалов [48].

В патенте [49] описан процесс непрерывного микроканального химического синтеза п-ДХБ. В качестве катализатора использовались порошки железа, свинца и сурьмы. Применение микроканального реактора дает следующие положительные эффекты:

- При катализе направленного хлорирования степень конверсии бензола в сырье составляет 100% по массе, мета-ДХБ не образуется, а соотношение в реакционной смеси п-ДХБ и о-ДХБ может достигать 4 и более;
- Глубина реакции является контролируемой, содержание трихлорбензола составляет менее 0,5% мас., таким образом, стоимость последующего разделения снижается;
- Полученный хлорбензол, может быть переработан и подвергнут повторной реакции, что соответствует концепции зеленой химии;
- Микроканальное устройство, просто и легко в эксплуатации, имеет небольшую емкость для удержания жидкости, значительно повышает безопасность реакции хлорирования, степень автоматического управления и эффективность производства устройства.

Как утверждают авторы после кристаллизации и разделения сырого дихлорбензола можно получить 99,95% по массе п-ДХБ.

Авторами патента [50] предложен оригинальный электрохимический способ получения дихлорбензолов. Метод заключается в смешивании органического растворителя (дихлорметана, дихлорэтана и т.п.), хлорбензола, соляной кислоты и электролита (по меньшей мере, одного из тетрафторбората тетрабутиламмония и тетрафторбората тетраэтиламмония) и проведение реакции электролиза при постоянном токе 20–800 мА при 0–40 °С в течение 0,5–4 ч с получением дихлорбензолов (включая п-ДХБ и о-ДХБ). В качестве источника хлора предлагается использование соляной кислоты. Хлорбензол подвергается реакции хлорирования посредством электроокисления с получением дихлорбензолов с высокой фарадеевской эффективностью, которая в зависимости от условий процесса для п-ДХБ составляет 30–53%, для о-ДХБ 16–26%. После завершения реакции проводится органическая экстракция электролитического раствора органическим растворителем, а затем разделение и очистка с получением хлорбензола и дихлорбензолов, или раствор электролита перегоняют и конденсируют при низкой температуре с получением дихлорбензолов. В этом методе применяется дешевое и легкодоступное сырье, генерируется только один побочный продукт – газообразный водород, что отвечает требованиям зеленого синтеза. Метод также имеет хорошие перспективы промышленного применения.

#### **МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА ИЗ КУБОВЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРБЕНЗОЛА**

В промышленности п-ДХБ получают выделением из смеси полихлоридов бензола. Сырьем служат отходы производства хлорбензола следующего состава: 3–5% хлорбензола 55–60% п-ДХБ, 35% о-ДХБ, примеси

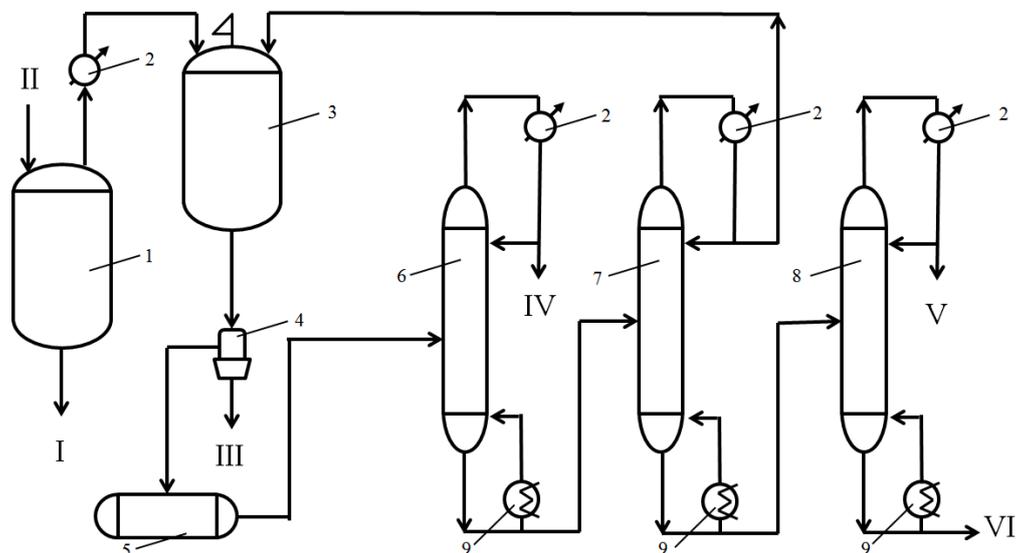
трихлорбензола и смолообразные продукты. [51]. Разделить эту смесь изомеров дихлорбензола каким-либо единым массообменным процессом чрезвычайно сложно из-за сходства их физико-химических свойств. В таблице 3 представлены значения температуры кипения и плавления, приведенные в Chemical Abstracts Service (CAS).

Близкие температуры кипения компонентов смеси изомеров дихлорбензола затрудняют выделение чистых продуктов ректификацией [52].

В этом разделе рассмотрены как действующие, так и относительно недавно разработанные методы разделения.

В настоящее время существуют три основных промышленных метода выделения дихлорбензола: кристаллизация из расплава (в том числе многостадийная фракционная кристаллизация), вакуумная перегонка и адсорбция.

Технологическая схема выделения дихлорбензолов из продуктов хлорирования бензола при получении хлорбензола была разработана в СССР в 1970-е годы и представлена на рисунке 7 [51].



**Рис. 7.** – Принципиальная схема производства 1,2- и 1,4-дихлорбензолов.

1 – перегонный куб; 2 – холодильник; 3 – кристаллизатор; 4 – центрифуга; 5 – сборник; 6, 7, 8 – ректификационные колонны; 9 – котел. I – остаток от перегонки для сжигания; II – полихлориды/хлориды; III – 1,4-дихлорбензол; IV – при производстве хлорбензола; V – 1,2-дихлорбензол; VI – отходы для сжигания.

**Fig. 1.** Schematic diagram of the production of 1,2- and 1,4-dichlorobenzenes. 1 - distillation cube; 2 - refrigerator; 3 - crystallizer; 4 - centrifuge; 5 - collector; 6, 7, 8 - rectification columns; 9 - boiler. I - distillation residue for combustion; II - polychlorides/chlorides; III - 1,4-dichlorobenzene; IV - in the production of chlorobenzene; V - 1,2-dichlorobenzene; VI - waste for combustion.

Вышеуказанное исходное сырье осветляют перегонкой из стального эмалированного перегонного аппарата (куб 1) при температуре до 130°C и давлении 20 кПа. Полученную смесь затем конденсируют и охлаждают в аппарате 2 перед поступлением в кристаллизационную установку (аппарат 4), снабженную рубашкой для охлаждения и мешалкой. Процесс кристаллизации занимает 5–6 часов, образовавшиеся кристаллы п-ДХБ отделяют с помощью

центрифуги 4. Оставшаяся жидкость, известная как маточный раствор, состоит примерно из 5% хлорбензола, 35–50% парадихлорбензола, 52–57% ортодихлорбензола и 3% трихлорбензола. Все это собирается в контейнер 5 и отправляется на доработку (6–8). В колонне 6 получают и возвращают в установку производства хлорбензола хлорбензольную фракцию (70% хлорбензола, 30% дихлорбензола). В колонне 7 под вакуумом отгоняется основная часть орто- и п-ДХБ, которую затем направляют обратно на кристаллизацию (3). В колонне 8 под вакуумом выделяют ортодихлорбензол (до 95% основного компонента), а оставшийся остаток (в основном трихлорбензол) объединяют с отходами куба 1 и нейтрализуют сжиганием.

### ***Адсорбционный метод***

В работе [53] описан метод селективной адсорбции дихлорбензолов на неорганических твердых адсорбентах. Процесс включает адсорбцию изомеров на адсорбенте и десорбцию растворителем для непрерывного разделения. В качестве адсорбента используют цеолит X-типа со смесью ионов натрия и калия, а десорбентами могут служить алкилбензолы, такие как толуол, ксилол или п-диэтилбензол. Однако этот метод менее эффективен для крупномасштабного производства п-ДХБ из-за использования большого количества органических растворителей и высоких энергозатрат.

### ***Методы фракционной кристаллизации***

Эти методы стали более популярными для выделения п-ДХБ из смеси изомеров дихлорбензола, поскольку они увеличивают выход п-ДХБ высокой чистоты и снижают образование отходов производства.

В патенте [54] описана схема разделения смеси изомеров дихлорбензола с использованием фракционной кристаллизации. Основные стадии следующие:

1. Смешивание и растворение дихлорбензола в органическом растворителе, при этом соотношение органического растворителя к смешанному дихлорбензолу составляет от 1/1 до 4,0/1 по массе, органический растворитель представляет собой этанол и (или) ацетонитрил и (или) ацетон;
2. Температуру органического растворителя, в котором растворен смешанный дихлорбензол, понижают до температуры от  $-5^{\circ}\text{C}$  до  $-15^{\circ}\text{C}$  и добавляют солюбилизующий агент для поддержания температуры смешанного раствора для кристаллизации п-дихлорбензола. Солюбилизующим агентом является вода.
3. Из полученной смеси отфильтровывают неочищенные кристаллы п-ДХБ, затем нагреванием кристаллов до плавления и разделением фаз получают п-ДХБ, имеющий чистоту 99,5% или более. Фильтрат после разделения твердой и жидкой фаз подвергают ректификационному разделению и выделению органического растворителя и дихлорбензольного остатка.

В другом патенте [55] предложен аналогичный метод фракционной кристаллизации для разделения смеси изомеров дихлорбензола. В качестве сырья используется смесь с содержанием п-дихлорбензола 80% мас. Процесс включает шестиступенчатую кристаллизацию из расплава с выделением

твердой фазы п-ДХБ, что обеспечивает высокую степень разделения и гарантирует получение чистого изомера п-ДХБ (99,8% мас.).

Разделение смесей мета-ДХБ и п-ДХБ в чистый мета-ДХБ и чистый п-ДХБ путем кристаллизации расплава невозможно из-за того, что бинарная система имеет эвтектическую точку с содержанием 88% мас. мета-ДХБ. Следовательно, только один из двух изомеров может быть получен в чистой форме. Кроме того, для выделения м-дихлорбензола требуются низкие температуры (минус 30°C), что делает процесс неэкономичным.

### Экстрактивная ректификация

В патенте [56] предложен способ разделения, включающий экстрактивную ректификацию. Для этого в смесь добавляют экстрагент, который влияет на равновесие пар-жидкость таким образом, что коэффициенты разделения становятся больше единицы. Экстрагирующий агент должен иметь более высокую температуру кипения, чем изомерная смесь м-ДХБ и п-ДХБ, подлежащая разделению и характеризоваться малой токсичностью и экологической безопасностью.

В качестве экстрагентов авторами предложены эфиры фосфорной кислоты, такие как триэтилфосфат и оксиды фосфина. Оптимальное соотношение экстрагента и дихлорбензола составляет 12 : 1. Показано, что предложенные фосфаты и фосфины имеют очень хорошие показатели разделения по сравнению с другими веществами (рис. 8). Использование экстрактивной ректификации целесообразно после первоначального разделения смеси дихлорбензолов, что обеспечивает чистоту п-ДХБ более 99% мас.

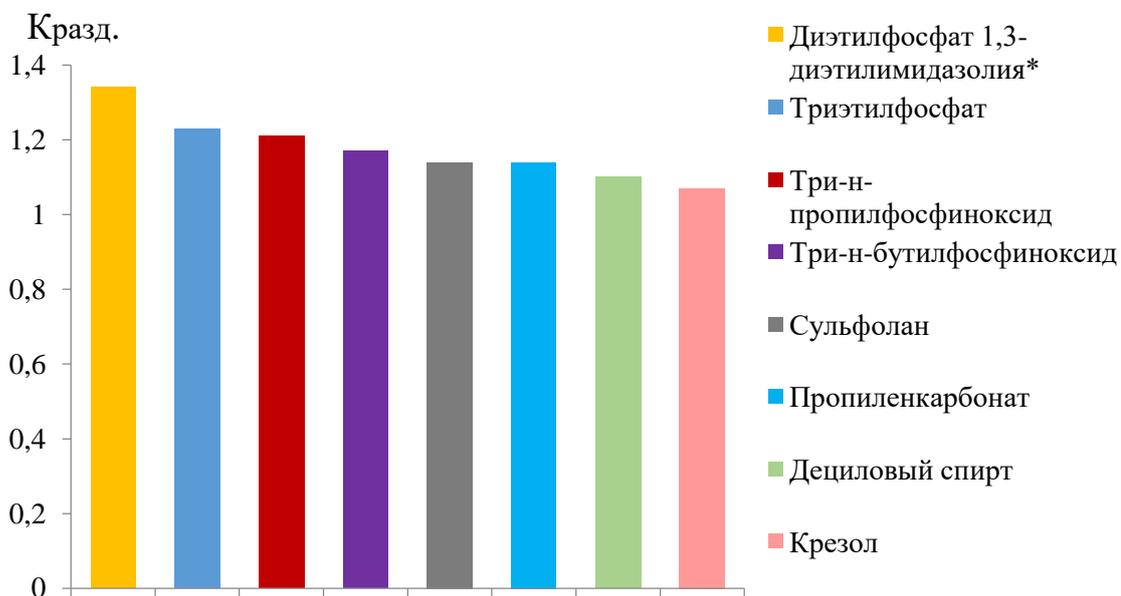


Рис. 8. Коэффициенты разделения ( $K_{\text{разд.}}$ ) для различных экстрагентов [56]. \*[57].

Fig. 8. Separation coefficients (SC) for different extractants [56]. \*[57].

На рис. 8 приведены коэффициенты разделения некоторых экстрагентов. Из рисунка видно, что наибольший коэффициент разделения у диэтилфосфата диэтилимидазолия, который является ионной жидкостью. Однако

использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов относительно дорого, что не способствует их крупномасштабному производству и использованию.

Недавно опубликован патент [58], в котором авторы используют метод, аналогичный описанному в [56], а в качестве экстрагента предлагают глубокий эвтектический растворитель, содержащий акцепторы водородных связей и доноры водородных связей, где акцепторы водородных связей представляют собой хлоридные соли четвертичного аммония и/или хлоридные соли имидазолия. Например, акцептором водородной связи может быть хлорид 1-этил-3-метилимидазолия и/или хлорид холина, а донором водородной связи – одно или несколько соединений: щавелевая кислота, лимонная кислота, мочевины и формамид. Предлагаемый способ включает использование технологии экстрактивной дистилляции, технологии кристаллизации и технология ректификации. Этот процесс прост, экологичен и эффективен. Экстрагент, и растворитель могут использоваться в замкнутом контуре, что значительно повышает эффективность использования экстрагента и растворителя и снижает производственные затраты [58].

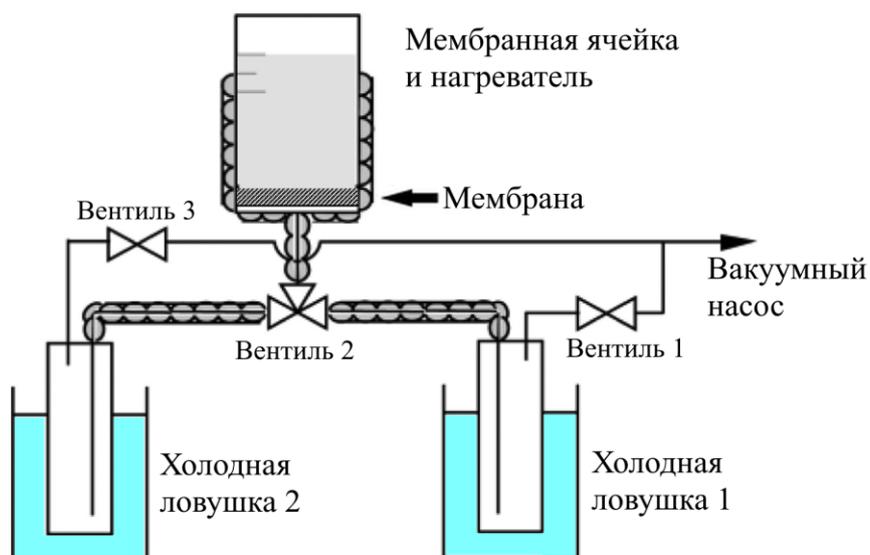
#### ***Метод «растворение-осаждение»***

Для получения п-ДХБ высокой чистоты предложен также способ выделения п-ДХБ из изомерных смесей дихлорбензола методом «растворение-осаждение» [59]. В этом процессе смесь п-ДХБ с изомерами сначала растворяют в 95% этаноле, а затем осаждают твердую фазу п-ДХБ добавлением воды к дихлорбензолу. Метод «растворение-осаждение» п-ДХБ сочетается с фракционной двухстадийной кристаллизацией. Чистоту п-ДХБ можно повысить до 99,8% с выходом до 90% в условиях, где п-дихлорбензол и этанольный растворитель находятся в массовом соотношении 1 : 2,5–7,1, а объемное соотношение воды и этанола составляет 0,35–0,45. Таким образом, предлагаемый метод разделения и очистки изомерных смесей дихлорбензола является высокопроизводительным, с низкими энергозатратами и экологически чистым.

#### ***Методы разделения с использованием цеолитовых мембран***

В статье [60] рассмотрены методы разделения дихлорбензола с применением цеолитовых мембран типа MFI, приготовленных на пористом носителе из  $\alpha$ -оксида алюминия темплатным и безтемплатным методами. Безтемплатная цеолитная мембрана типа MFI проявляет более высокую селективность по отношению к изомерам дихлорбензола за счет меньшего количества межкристаллитных промежутков. Через 48 часов постоянный поток проницаемости составляет около 0,52 кг/(ч·м<sup>2</sup>) для темплатной мембраны и 0,19 кг/(ч·м<sup>2</sup>) для мембраны без темплата. Почти трехкратная разница потоков указывает на то, что безтемплатная мембрана более развита, чем темплатная. Коэффициенты разделения для п-/о-ДХБ и п-/м-ДХБ могут достигать 16,7 и 22,0 соответственно.

На рисунке 9 схематично представлен процесс мембранного разделения изомеров дихлорбензола.



**Рис. 9.** Схема процесса разделения изомеров п-/о-ДХБ и п-/м-ДХБ с использованием цеолитовой мембраны типа MFI.

**Fig. 9.** Schematic diagram of the process for separating p-/o-DCB and p-/m-DCB using a MFI type zeolite membrane.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрофильное ароматическое замещение – одна из важнейших реакций синтетической органической химии. Такие реакции используются для синтеза важных промежуточных продуктов, которые можно использовать в качестве прекурсоров для производства фармацевтической, агрохимической и промышленной продукции. Однако многие коммерческие процессы производства таких материалов по-прежнему основаны на технологиях, разработанных много лет назад.

Предлагаемые методы получения п-ДХБ можно разделить на две большие группы в соответствии с используемой каталитической системой. Это катализаторы на основе кислот Льюиса и катализаторы на основе цеолитов.

Порошок железа и другие кислоты Льюиса, такие как  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  и др. являются традиционными промышленными катализаторами хлорирования ароматических углеводородов. Использование таких катализаторов при хлорировании бензола приводит к существенному повышению скоростей образования изомеров дихлорбензола по сравнению с проведением реакции в объеме (без катализатора).

Однако анализ литературы и патентов показал, что основное слабое место катализаторов на основе кислот Льюиса это их низкая пара-селективность не более 60%, поэтому для повышения ПСК необходимо добавлять определенные сокатализаторы такие как замещенные фенотиазины, дифениламины, N-(фенилтио)фталимиды и др. Этим можно добиться увеличения отношения П/О от 3,0 до 6,5. Но сложная структура сокатализатора, трудности синтеза приводят к более высокой стоимости процесса. Добавление более дешевых

элементарных соединений, таких как йод, сера, свинец и порошки сурьмы, несмотря на их дешевизну и доступность неэффективно, поскольку не приводит к такому значительному повышению ПСК, как в случае с вышеуказанными сокатализаторами.

Наряду с этим разработан ряд катализаторов, перспективных для промышленного производства п-ДХБ. Это катализаторы на основе природных или синтетических цеолитов различного типа.

Основными характеристиками этих катализаторов, влияющими на селективность продукта, являются обменный ион цеолита, его кислотность и размер пор. Значительные преимущества цеолитов заключаются в высокой конверсии бензола, которая может достигать 100%, и высокой эффективности преобразования хлорбензола более 90%. При этом отношение П/О может достигать более 8. Кроме того, гетерогенный катализатор может быть выделен из реакционной смеси простым фильтрованием.

Существенным недостатком использования цеолитных катализаторов является разрушение решетки цеолита сильной кислотой HCl, образующейся в реакции хлорирования, что приводит к значительному снижению его каталитической активности и ограничивает его промышленное применение. Однако обработка цеолитного катализатора паром позволяет достаточно эффективно проводить регенерацию катализатора. Перспективным выглядит другой подход к решению вышеуказанной проблемы, заключающийся в использовании менее активного хлорирующего реагента, который не приводит бы к образованию высококислотного побочного продукта, такого как HCl. Это поможет избежать преждевременного разрушения цеолита. В этом направлении уже есть некоторые результаты, например, использование трет-бутилгипохлорита с протонообменным цеолитом X (HX) [61].

Перспективными являются также катализаторы на основе алюмосиликатов и силикагеля марки КСК за счет их более высокой механической прочности по сравнению с цеолитами и хорошим сочетанием кислотно-основных характеристик поверхности, что приводит к повышению селективности в процессе хлорирования.

Выбор типа используемого реактора непрерывного или периодического действия, трехступенчатый, петлевой, микроканальный и др. является важным элементом процесса хлорирования. В настоящее время используют в основном непрерывный процесс хлорирования.

Хорошие перспективы имеет применение микроканального реактора, главными преимуществами которого являются хорошая тепло- и массообменная способность, 100%-ая степень конверсии бензола, контролируемая глубина реакции (содержание трихлорбензола составляет менее 0,5% мас.), что снижает стоимость последующего разделения, а полученный хлорбензол может быть повторно использован, что соответствует концепции зеленой химии.

Для выделения п-ДХБ из смеси изомеров с чистотой более 99,5% используется сочетание методов кристаллизации и дистилляции. К перспективным методам можно отнести экстрактивную ректификацию с

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА ПРЯМЫМ ХЛОРИРОВАНИЕМ  
применением экстрагента и разделением с использованием цеолитовых мембран.  
Стоит также отметить метод «растворение-осаждение», который является экологически чистым и не требует больших энергетических затрат.

Приведенная в обзоре информация будет полезна при разработке новых производственных процессов или улучшения существующих методов производства п-ДХБ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Занавескин Л.Н., Алферова Е.А., Швеиц В.Ф. (2009). Селективное получение парадихлорбензола. Часть 1. *Химическая промышленность сегодня*. (3). 9–16.
2. Л.А. Ошин, Ю.А. Трегер, Г.В. Моцарев и др. (1978). Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. М.: Химия,.
3. Занавескин Л.Н., Алферова Е.А., Швеиц В.Ф. (2009). Селективное получение парадихлорбензола. Часть 2. *Химическая промышленность сегодня*. (5), 12–20.
4. Алферова Е.А. Дис. ... канд. хим. наук М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.
5. Каримов О.Х., Новак Л., Мастобаев Б.Н. Локшина Е.А., Каримов Э.Х., Колчин А.В., Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М. (2020). Полимерные мембранные материалы: история появления, их свойства. Этапы развития мембранных технологий *Промышленное производство и использование эластомеров*. (2). 17–24.  
<https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10203>.
6. Udarbe Zamora E.M., Espada-Murao L.A.T. (2024) Dichlorobenzene. *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition)* 3, 637–642. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00771-5>.
7. Linnie M.J., Keatinge M.J. (2000). *Int. Biodeterior. Biodegrad*, 45(1-2), 1–13.  
[https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00034-2).
8. Ware G.W. (1988). Ortho-, meta-, and para-dichlorobenzene. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 106, 51–68. [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3922-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3922-2_5).
9. Parker D. Bussink J., van de Grampel H. T. et al. (2000). Polymers, High-Temperature Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, [https://doi.org/10.1002/14356007.a21\\_449.pub4](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_449.pub4).
10. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. (2020). *Пластические массы*. (5-6). 8–11.  
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11>.
11. Chen G., Mohanty A.K., Misra M. (2021). *Compos. Part B Eng.*, 209, 108553.
12. Li S., Wang M., Liu H., Wenli Zhao, Yan Wang, Ping Song, Zhi Wang (2023). Polyphenylene sulfide fabric with improved antibacterial properties and comprehensive performances by new polybenzoxazine based coating for protection applications. *Polymer*. 270, 125777.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125777>.
13. Kim M., Hong S. Y., Bang J. et al. (2021). Highly sustainable polyphenylene sulfide membrane of tailored porous architecture for high-performance lithium-ion battery applications. *Mater. Today Adv.* 12, 100186. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100186>.
14. Johanning, F.: Polyphenylene Sulfide (PPS). *Kunststoffe international*, 10 (2010), S. 107–108.

15. Diez-Pascual A.M. (2015). Preparation and characterization of polyphenylene sulfide nanocomposites. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier, 127–165. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-308-9.00007-0>.
16. Cleary J.W. (1985). Poly(Phenylene Sulfide). *Advances in Polymer Synthesis. Polymer Science and Technology*, 31. 173–185. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2121-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2121-7_8).
17. Pat. WO 2007017900, US, 2007.
18. Лебедев Н.Н. (1971). *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Химия.
19. Pat. 1259506 A, CN, 2000.
20. Pat. 2010100571, JP 2010.
21. Pat. 102197010 A, JP, 2011.
22. Pat. 102836731, CN, 2012.
23. Pat. 4028269, DE, 1992.
24. Pat. 2004107317A, JP, 2004.
25. Pat. 4727201, US, 1988.
26. Pat. 4171627, JP, 2004.
27. Pat. 2002114719, JP 2002.
28. Pat. WO 9008118, US, 1990.
29. Рабо Дж. (1980). *Химия цеолитов и катализ на цеолитах. I*. М.: Мир.
30. Pat. WO2010110163, JP, 2010.
31. Pardillos, J.; Coq, B.; Figueras, (1989). Isomerization of o-dichlorobenzene over H-mordenite: Effect of the silicon-to-aluminium ratio *Applied Catalysis*, 51(2), 285–293. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80212-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80212-2).
32. Jang, Hyang Ja; Choi, Pyung Ho; Park, Sang-Eon (1995). Vapor-phase chlorination of chlorobenzene over solid-acid catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 16(6), 507–511. <https://doi.org/10.5012/bkcs.1995.16.6.507>.
33. Singh, A. P. (1998). Selective chlorination of various aromatics over zeolite catalysts *Studies in Surface. Science and Catalysis* 113, 419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80315-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80315-7)
34. Mendonca, G. F.; Bastos, A. R.; Boltz, M.; Louis, B.; Pale, P.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. (2013). Electrophilic chlorination of arenes with trichloroisocyanuric acid over acid zeolites. *Applied Catalysis, A: General* 460–461, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.017>
35. Losch, P.; Kolb, J. F.; Astafan, Daou, T. J.; Pinard, L.; Pale, P.; Louis, B. (2016). Eco-compatible zeolite-catalysed continuous halogenation of aromatics. *Green Chemistry*, 18(17), 4714–4724. <https://doi.org/10.1039/C6GC00731G>
36. Pat. 4990706 A, US, 1991.
37. Pat. 4849560, US, 1989.
38. Pat. 4740641, US, 1986.
39. Pat. 109574789, CN, 2018.
40. Пат. 2399415 С2, РФ, 2010.
41. Ахмадуллин Р.М., Раков А.В., Мусин Л.И., Ирдинкин С.А., Литвинова И.Н., Антипин И.С., Ахмадуллина А.Г. (2022). Получение пара-дихлорбензола хлорированием хлорбензола на гетерогенном катализаторе цеолит NAY. *Журнал прикладной химии*. 95(9), 1162–1168. <https://doi.org/10.31857/S0044461822090080>.
42. van Dijk van Daalen J.J.J., Paerels G.B. Selective halogenation using molecular sieves (1974). *Reel. Trav. Chim. Pays-Bas*. 93, 72.
43. Wortel Th.M., Oudijn D., Vleugel C.J., Roelofsen, van Bekkum H. (1979). Selective bromination of halobenzenes using zeolite catalysts. *Journal of D.P. Catalysis*. 60(1), 110–120. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90073-36](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90073-36).
44. Miyake T., Sekizawa K., Hironaka T. et al. 1986. Para-Selective Chlorination of Chlorobenzene on Modified Y-Type Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis* 28, 747–754.
45. Pat. 116143580, CN, 2023.
46. Pat. 1994278462, JP, 1996.

47. Pat. Patent 103819307 A, CN, 2014.
48. Макашкин Л.Л., Пай З.П., Пармон В.Н. (2016). Микроканальные системы для тонкого органического синтеза. *Успехи химии*. 85(2), 139–155.  
<http://dx.doi.org/10.1070/RCR4484?locatt=label:RUSSIAN>.
49. Pat. 112723987, CN, 2021.
50. Pat. 115449828, CN, 2022.
51. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. (1991). *Химия и технология галогенорганических соединений*. М. Химия.
52. Сукин И.А., Балунов А.И., Цирлин А.М. Термодинамическая эффективность использования разделяющего агента в процессах ректификации. (2021). *Теоретические основы химической технологии*. 55(2), 188–194.
53. Pat. 4996380, US, 1991.
54. Pat. 1259506, CN, 2000.
55. Pat. WO 2014082537 A1, USA, 2014.
56. Pat. 004/0144637 A1, US, 22004.
57. Pat. 2421623, EP, 2012.
58. Pat. 115806465 A, CN, 2023.
59. Pat. WO 2016/008175, 2016.
60. He Q.-P. Zou Y., Wang P.-F. Dou X.-m. (2021). MFI-Type Zeolite Membranes for Pervaporation Separation of Dichlorobenzene Isomers. *ACS Omega*. 6(12), 8456–8462.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00214>.
61. Keith Smith, Gamal A. El-Hiti. (2011). Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions. *Green Chem.*, 13(7), 1579–1608.  
<https://doi.org/10.1039/C0GC00689K>.

## References:

1. Zanaveskin L.N., Alferova E.A., Shvets V.F. (2009). Selective production of paradichlorobenzene. Part 1. *Chemical industry today*. (3). 9–16. (in Russ.).
2. L.A. Oshin, Yu.A. Treger, G.V. Motsarev et al. (1978). *Industrial organochlorine products*. Directory. М.: Chemistry. (in Russ.).
3. Zanaveskin L.N., Alferova E.A., Shvets V.F. (2009). Selective production of paradichlorobenzene. Part 1. *Chemical industry today*. (5), 12–20. (in Russ.).
4. E. A. Alfeyorova (2008) *Selective chlorination of benzene to paradichlorobenzene* (Ph.D. dissertation). Moscow: D. I. Mendeleev Russian State Technical University. (in Russ.).
5. Karimov O.Kh., Novak L., Mastobaev B.N. Lokshina E.A., Karimov E.Kh., Kolchin A.V., Chetvertneva I.A., Teptereva G.A., Movsumzade E.M. (2020). Polymer membrane materials: history of appearance, their properties. Stages of development of membrane technologies. Industrial production and use of elastomers. (2). 17–24. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10203>. (in Russ.).
6. Udarbe Zamora E.M., Espada-Murao L.A.T. (2024) Dichlorobenzene. *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition)* 3, 637–642. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00771-5>
7. Linnie M.J., Keatinge M.J. (2000). *Int. Biodeterior. Biodegrad*, 45, (1-2), 1–13,  
[https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00034-2).
8. Ware G.W. (1988). Ortho-, meta-, and para-dichlorobenzene. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 106, 51–68. [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3922-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3922-2_5).
9. Parker D. Bussink J., van de Grampel H. T. et al. (2000). Polymers, High-Temperature *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, [https://doi.org/10.1002/14356007.a21\\_449.pub4](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_449.pub4).
10. Samoryadov A.V., Ivanov V.B., Kalugina E.V. (2020). *Plasticheskie massy*. (5-6). 8–11.  
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11>. (in Russ.).
11. Chen G., Mohanty A.K., Misra M. (2021). *Compos. Part B Eng.*, 209, 108553.

12. Li S., Wang M., Liu H., Wenli Zhao, Yan Wang, Ping Song, Zhi Wang (2023). Polyphenylene sulfide fabric with improved antibacterial properties and comprehensive performances by new polybenzoxazine based coating for protection applications. *Polymer*. 270, 125777. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125777>.
13. Kim M., Hong S. Y., Bang J. et al. (2021). Highly sustainable polyphenylene sulfide membrane of tailored porous architecture for high-performance lithium-ion battery applications. *Mater. Today Adv.* 12, 100186. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100186>.
14. Johanning, F.: Polyphenylene Sulfide (PPS). *Kunststoffe international*, 10 (2010), S. 107–108.
15. Diez-Pascual A.M. (2015). Preparation and characterization of polyphenylene sulfide nanocomposites. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier, 127–165. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-308-9.00007-0>.
16. Cleary J.W. (1985). Poly(Phenylene Sulfide). *Advances in Polymer Synthesis. Polymer Science and Technology*, 31. 173–185. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2121-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2121-7_8).
17. Pat. WO 2007017900, US, 2007.
18. Lebedev N.N. (1971.) *Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis*. Moscow: Khimiya.
19. Pat. 1259506 A, CN, 2000.
20. Pat. 2010100571, JP 2010.
21. Pat. 102197010 A, JP, 2011.
22. Pat. 102836731, CN, 2012.
23. Pat. 4028269, DE, 1992.
24. Pat. 2004107317A, JP, 2004.
25. Pat. 4727201, US, 1988.
26. Pat. 4171627, JP, 2004.
27. Pat. 2002114719, JP 2002.
28. Pat. WO 9008118, US, 1990.
29. Rabo J. (1980). *Zeolite Chemistry and Catalysis. I*. Moscow: Mir.
30. Pat. WO2010110163, JP, 2010.
31. Pardillos, J.; Coq, B.; Figueras, (1989). Isomerization of o-dichlorobenzene over H-mordenite: Effect of the silicon-to-aluminium ratio *Applied Catalysis*, 51(2), 285–293. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80212-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80212-2).
32. Jang, Hyang Ja; Choi, Pyung Ho; Park, Sang-Eon (1995). Vapor-phase chlorination of chlorobenzene over solid-acid catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 16(6), 507–511. <https://doi.org/10.5012/bkcs.1995.16.6.507>.
33. Singh, A. P. (1998). Selective chlorination of various aromatics over zeolite catalysts *Studies in Surface. Science and Catalysis* 113. 419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80315-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80315-7)
34. Mendonca, G. F.; Bastos, A. R.; Boltz, M.; Louis, B.; Pale, P.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. (2013). Electrophilic chlorination of arenes with trichloroisocyanuric acid over acid zeolites. *Applied Catalysis, A: General* 460–461, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.017>
35. Losch, P.; Kolb, J. F.; Astafan, Daou, T. J.; Pinard, L.; Pale, P.; Louis, B. (2016). Eco-compatible zeolite-catalysed continuous halogenation of aromatics. *Green Chemistry*, 18(17), 4714–4724. <https://doi.org/10.1039/C6GC00731G>.
36. Pat. 4990706 A, US, 1991.
37. Pat. 4849560, US, 1989.
38. Pat. 4740641, US, 1986.
39. Pat. 109574789, CN, 2018.
40. Пат. 2399415 C2, РФ, 2010.
41. Akhmadullin R.M., Rakov A.V., Musin L.I., Irdinkin S.A., Litvinova I.N., Antipin I.S., Akhmadullina A.G. (2022). Production of para-dichlorobenzene by chlorination of chlorobenzene on a heterogeneous catalyst zeolite NAY. *Journal of Applied Chemistry*. 95(9), 1162–1168. <https://doi.org/10.31857/S0044461822090080>. (in Russ.).

42. van Dijk van Daalen J.J.J., Paerels G.B. Selective halogenation using molecular sieves (1974). *Reel. Trav. Chim. Pays-Bas.* 93, 72.
43. Wortel Th.M., Oudijn D., Vleugel C.J., Roelofsen, van Bekkum H. (1979). Selective bromination of halobenzenes using zeolite catalysts. *Journal of D.P. Catalysis.* 60(1), 110–120. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90073-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90073-3).
44. Miyake T., Sekizawa K., Hironaka T. et al. 1986. Para-Selective Chlorination of Chlorobenzene on Modified Y-Type Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis* 28, 747–754. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60943-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60943-5).
45. Pat. 116143580, CN, 2023.
46. Pat. 1994278462, JP, 1996.
47. Pat. Patent 103819307 A, CN, 2014.
48. L.L. Makarshin, Z.P. Pai, V.N. Parmon (2016). *Russ. Chem. Rev.* 85(2), 139–155. <https://doi.org/10.1070/RCR4484>.
49. Pat. 112723987, CN, 2021.
50. Pat. 115449828, CN, 2022.
51. Muganlinsky F.F., Treger Yu.A., Lyushin M.M. (1991). Chemistry and technology of organohalogen compounds. Moscow: Khimiya. (in Russ.).
52. Sukin I.A., Balunov A.I., Tsirlin A.M. (2021). Thermodynamic efficiency of using a separating agent in rectification processes. *Theoretical Foundations of Chemical Technology*, 55(2), 188–194. (in Russ.).
53. Pat. 4996380, US, 1991.
54. Pat. 1259506, CN, 2000.
55. Pat. WO 2014082537 A1, USA, 2014.
56. Pat. 004/0144637 A1, US, 22004.
57. Pat. 2421623, EP, 2012.
58. Pat. 115806465 A, CN, 2023.
59. Pat. WO 2016/008175, 2016
60. He Q.-P. Zou Y., Wang P.-F. Dou X-m. (2021). MFI-Type Zeolite Membranes for Pervaporation Separation of Dichlorobenzene Isomers. *ACS Omega.* 6(12), 8456–8462. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00214>.
61. Keith Smith, Gamal A. El-Hiti. (2011). Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions. *Green Chem.*, 13(7), 1579–1608. <https://doi.org/10.1039/C0GC00689K>.