

Т 60 (1)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (1)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2017

DOI: 10.6060/tcct.2017601.5423

**Для цитирования:**

Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Станкевич Г.С. Биологически активные синтетические органические красители. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 4–33.

**For citation:**

Kuznetsov D.N., Kobrakov K.I., Ruchkina A.G., Stankevich G.S. Biologically active synthetic organic dyes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 4–33.

УДК: 667.28

**Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков, А.Г. Ручкина, Г.С. Станкевич**

Дмитрий Николаевич Кузнецов (✉), Константин Иванович Кобраков, Анна Геннадьевна Ручкина, Галина Сергеевна Станкевич

Кафедра органической химии, Московский государственный университет дизайна и технологии, ул. Садовническая, д. 33, стр.1, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: occd@mail.ru (✉)

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

*Настоящий обзор построен на публикациях, найденных с помощью базы данных CAS (Chemical Abstracts Service), доступной через STN (The Scientific and Technical Information Network) по биоцидным красителям или соединениям, которые могут быть отнесены к ним по химическому строению. Систематизация проведена по особенностям строения хромофорной системы красителя. Особое внимание уделяется зависимости «строение – свойство» в ряду структурно подобных соединений. В обзоре не рассматриваются биоцидные свойства красителей, выделенных из природного сырья.*

**Ключевые слова:** красители, окрашенные соединения, биологическая активность, биоцидность, текстильные материалы

UDC: 667.28

**D.N. Kuznetsov, K.I. Kobrakov, A.G. Ruchkina, G.S. Stankevich**

Dmitry N. Kuznetsov (✉), Konstantin I. Kobrakov, Anna G. Ruchkina, Galina S. Stankevich

Department of Organic Chemistry, Moscow State University of Design and Technology, Sadovnicheskaya st., 33/1, Moscow, 115035, Russia

E-mail: occd@mail.ru (✉)

## BIOLOGICALLY ACTIVE SYNTHETIC ORGANIC DYES

*This review is based on the publications found in CAS (Chemical Abstracts Service) database available from STN (The Scientific and Technical Information Network) with respect to dyes, and the compounds that can be classified as the dyes molecular variants. The substances were categorised based on the dyes chromophore properties. Special care was taken to determine the "composition - property" profile within the range of structurally similar compounds. An extensive list of literature references is provided to support the review's subject, including the authors' own studies on the synthesis, properties and applications of coloured biologically active compounds. The view covers the uses of coloured biologically active compounds as textile dyes and the uses in other industries such as medical, agricultural etc. The review is substantially focused on biocidal azo dyes for the reason of the great variety of possible diazo and azo components which are used for the synthesis of dyes to create an abundance of biocidal dyes with a wide scale of colors. Usage of dyes which add expressed biocidal properties to the coloured textile and other materials and make them resistant to physical and chemical agents is a subject of obvious practical interest, as this enables the combination of two manufacturing processes in one step: coloration and special chemical treatment. Moreover, as it appears from the review, biocidal dyes may be used as additives to the primary dye, without affecting the colour of the object being dyed, albeit in quantities sufficient to endow the required biocidal properties. As demonstrated by the review, streamlined synthesis of textile dyes exhibiting biocidal properties, which are able to make a material resistant to biodeterioration or add medicinal properties to the material, is hard to accomplish due to the lack of profound understanding of the mode of action of such compounds. However, the available "composition - property" data and the computer-aided screening data of the biological activity of organic compounds allow us to model and synthesise target products with a high degree of confidence. The review doesn't cover the properties of biocidal dyes derived from natural raw materials.*

**Key words:** dyes, dyed compounds, biological activity, biosidity, textile materials

Еще на заре зарождения химии, технологии получения и применения красителей для колорирования различных материалов (текстиль, кожа, мех, дерево и т.д.), было обнаружено, что многие из них обладают «лечебными» и/или защитными свойствами от разного рода заболеваний.

В последующем заслуга подробного исследования состава (а так называемые «природные» красители являются, как правило, многокомпонентной смесью различных органических соединений) и строения окрашенных соединений принадлежит именно химикам-фармацевтам, которые ввели многие из изученных соединений в арсенал химико-фармацевтических препаратов.

С развитием в XIX-XX веках химии, технологии получения и применения синтетических красителей определяются и основные направления использования красителей, обладающих биологической (фунгицидной, антимикробной, бактерицидной и т.д.) активностью. Это, с одной стороны, получение окрашенных материалов медицинского назначения, обладающих лечебными или защитными свойствами, с другой стороны –

получение текстильных материалов, окрашенных красителями, обеспечивающими защиту материала от биоповреждений. В некоторых случаях краситель обеспечивает и тот, и другой эффект.

В то же время выделился ряд соединений, которые являются окрашенными, т.е. имеют хромофорную систему и, возможно, позиционируются как красители, однако используются в различных областях человеческой деятельности, например, медицина, производство фото-киноматериалов, производство светодиодов, лазеров и др., и не применяются для колорирования каких-либо материалов.

Приступая к подготовке настоящего обзора, в попытке обобщения имеющегося в литературе материала авторы столкнулись с обозначенной проблемой классификации обсуждаемых соединений под термином «биологически активные красители».

В связи с изложенным было принято решение базироваться на определении «краситель», данном в книге Б.И. Степанова [1] и принятом в настоящее время. В соответствии с этим определением

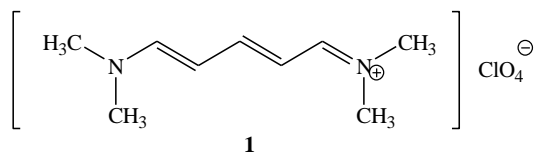
главным свойством красителя является способность «интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в видимой и ближних (ультрафиолетовой и инфракрасной) областях спектра и придавать эту способность другим телам». Вопросы практического применения таких соединений, целесообразность их применения в каждой области человеческой деятельности являются вторичными.

В представленном материале по тексту авторы старались обратить внимание на вопросы использования окрашенных биологически активных соединений как в качестве «классических» красителей, так и в других областях производственной и культурной деятельности человека.

### 1. Полиметиновые красители

Хромофорная система полиметиновых красителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, состоящей из свободных или замещенных метиновых ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) групп, с электронодонорным (ЭД) и электроноакцепторным (ЭА) заместителями по концам цепи [1, 2].

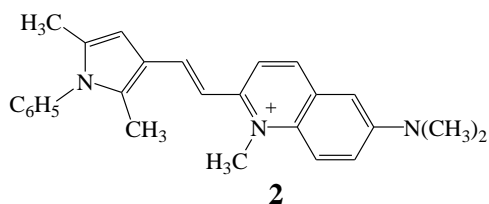
В качестве примера можно привести основной краситель желтого цвета – перхлорат бис(диметилимид)глутаконового альдегида **1**.



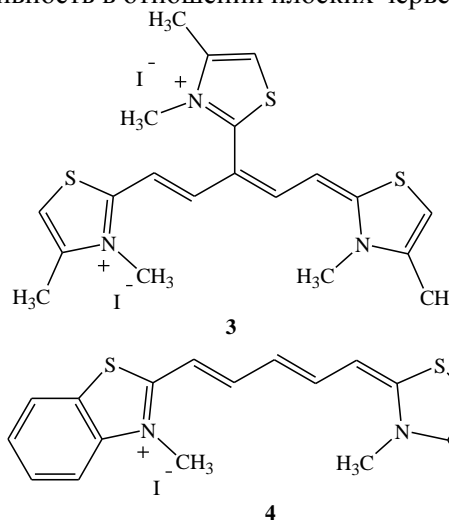
В молекулах используемых полиметиновых красителей ЭД и ЭА заместители или один из них, а также часть метиновых групп могут быть связаны с ароматическими ядрами (бензол, нафталин) или гетероциклическими системами, такими как хинолин, индол, бензоксазол, бензотиазол и др., которые помимо свойств сильных хромофоров обладают ярко выраженной биологической активностью.

Красители данной группы обладают бактериостатическими и хемотерапевтическими свойствами, в частности проявляют высокую фунгицидную и антигельминтную активность. Их рекомендовано применять для борьбы с паразитами.

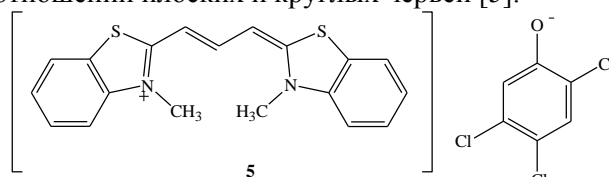
Так, например, помат пирвиния **2** является эффективным лекарственным препаратом для лечения энтеробиоза (заболевание, вызываемое кишечными паразитарными червями – острицами) [3].



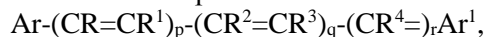
Авторами работы [4] обнаружено, что красители **3** и **4**, содержащие в структуре несколько тиазольных колец, проявляют антигельминтную активность в отношении плоских червей.



Препарат **5**, представляющий собой соль полиметинового красителя с бензотиазольными фрагментами и 2,4,5-трихлорфенола, активен в отношении плоских и круглых червей [5].



В патенте, являющемся продолжением вышеприведенных исследований, заявлена серия из 300 полиметиновых красителей общей формулы **6**. Предложенные соединения рекомендованы к использованию в качестве потенциальных биоцидных препаратов широкого спектра действия, особенно для борьбы с насекомыми – вредителями сельскохозяйственных культур, а также с грибковыми заболеваниями, могут быть использованы в виде растворов или эмульсий для опрыскивания пораженных объектов, а также могут применяться для составления порошковых композиций в смеси с минеральными компонентами [6].

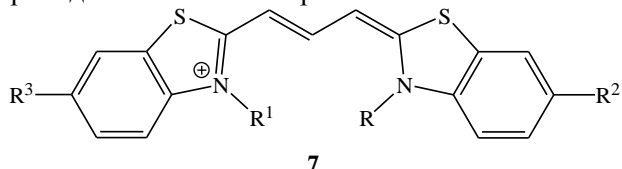


**6**

где: Ar и Ar<sup>1</sup> – полизамещенные пиразолы, изоксазолы, тиазолы, имидазолы, пиридины или их соли, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> – водород, галогены, алкилы, циклоалкилы, гидроксильные группы, алкокси, алкилтио, циано, замещенный арил.

Авторами приведена сравнительная инсектицидная активность всех соединений, в качестве тест-объекта использована табачная листовёртка (*Tobacco Budworm*). Полученные результаты срав-

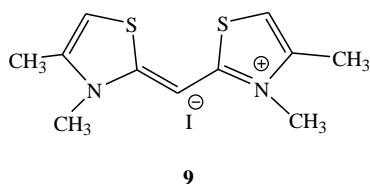
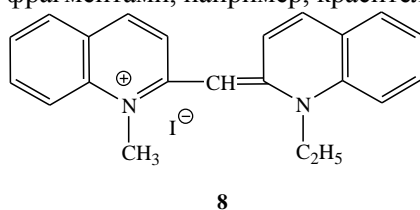
нивали с показателями контрольной партии гусениц. Ингибирующее действие препарата оценивали по отсутствию привеса живой массы насекомых и по количеству погибших особей. Например, обработка табачных листьев, служащих питанием для гусениц, соединениями общей формулы **7** приводит к их 100% смертности.



R, R<sup>1</sup> – метил, этил, *n*-пропил; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> – фенил; *o*- и *n*-хлорфенил; *n*-фторфенил

Если R и R<sup>1</sup> – *n*-бутил, или R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> – водород или *m*-хлорфенил, то наблюдается 100% ингибирование роста, но не гибель гусениц, замена одного бензотиазольного кольца на хинолиновый приводит к тем же результатам.

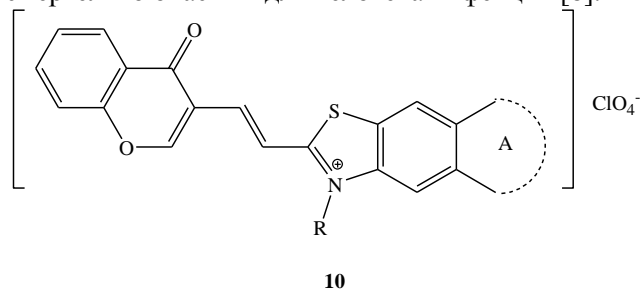
В американском патенте [7] рекомендовано применение в качестве бактерицидных препаратов для защиты ростков риса от болезнетворных бактерий: *Xanthomonas oryzae*, *Xanthomonas citri*, *Bacterium tobacum*, *Xanthomonas pruni* и др. полиметиновых красителей с азотистыми гетероцическими фрагментами, например, красителей **8**, **9**:



Красители в виде йодидов, бромидов, сульфатов или хлоратов эффективно защищают растения (на уровне антибиотика – стрептомицина), могут применяться в течение всего вегетативного периода, и не представляют опасности для людей и животных. Испытания проведены как на тест-культурах, так и на 4-5-листных саженцах риса.

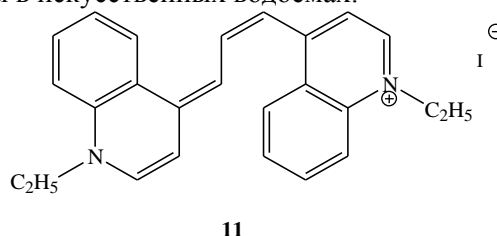
Реакцией конденсации хромон-3-карбоксальдегида с метиленактивными гетероцическими компонентами синтезированы полиметиновые красители, в которых в качестве электронодонорного фрагмента выступает фрагмент хромона, а в качестве электроноакцепторного – различные производные бензазолов, хинолина, пиридина. Полученные красители общей формулы **10** инги-

бируют рост микробов *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus*, являющихся возбудителями многих смертельно опасных для человека инфекций [8].



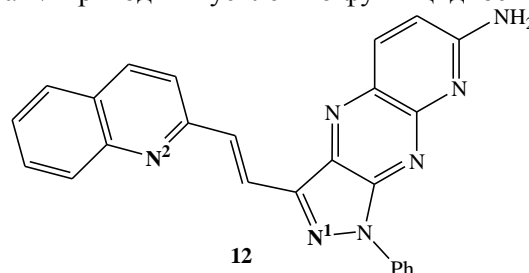
R – метил, этил; A – водород или анелированное бензольное кольцо

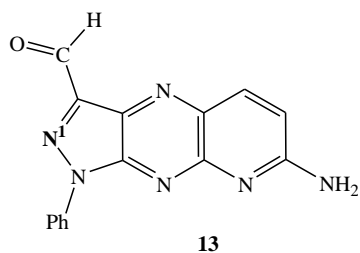
В работе [9] авторы предлагают полиметиновый краситель **11** в качестве регулятора бактериального состояния воды для выращивания рыбы в искусственных водоемах.



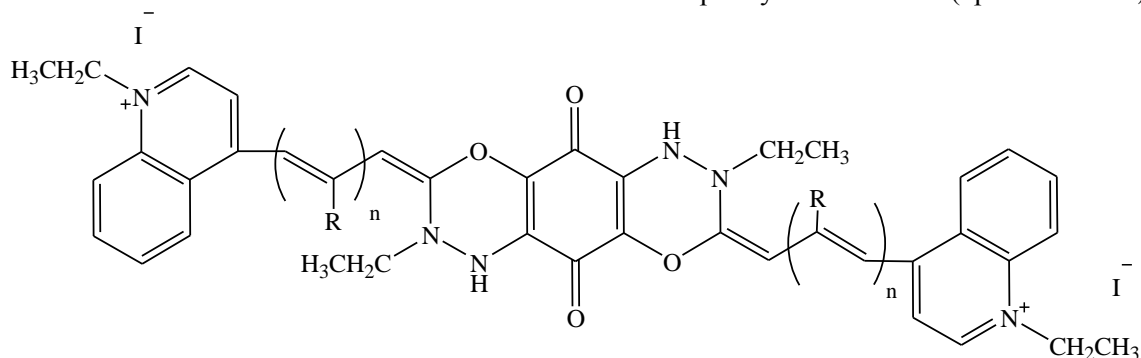
Ряд работ [10-13] посвящен изучению антибактериальной и фунгицидной активности некоторых производных полиметиновых красителей несимметричной и симметричной структуры, содержащих конденсированные гетероциклы. В работе [11] исследовано влияние кватернизации на уровень биологической активности в отношении бактерий: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus albus*, *Bacillus coagulance* и некоторых видов грибов: *Aspergillus niger*, *Penicillium cyclopium*. Авторами показано, что на уровень биологической активности исследованных соединений существенное влияние оказывает состояние атомов азота в структуре гетероцикла. Так, в соединении **12** кватернизация атома азота N<sup>2</sup> резко снижает биологическую активность. В то же время, кватернизация двух атомов азота N<sup>1</sup> и N<sup>2</sup> также снижает активность, однако в значительно меньшей мере.

Интересно, что в исходном для синтеза красителя **12** гетероцикла **13** кватернизация атома азота N<sup>1</sup> приводит к усилению фунгицидности.

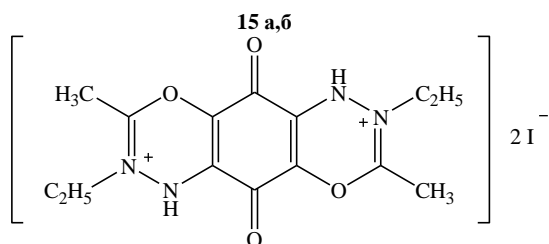
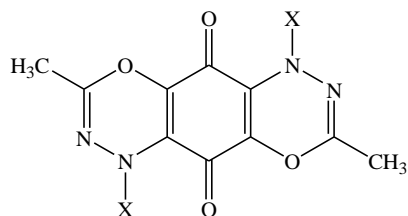




В более поздней работе этих авторов [14] описан синтез соединений, активных в отношении некоторых видов бактерий (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus citrus*) и обнаружено, что антимикробная активность монометинового красителя **14a** ниже, чем у диметинового **14б**, а введение алкильного заместителя в полиметиновую цепь увеличивает антимикробную активность (краситель **14в**).



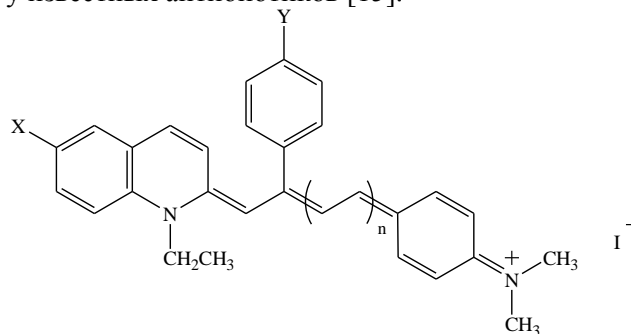
По мнению авторов, это может быть связано с электронодонорным влиянием метильной группы на сопряженную систему. Отмечено, что полученные красители уступают по активности исходным соединениям для их получения **15 а,б** [14].



**а:**  $X = H$ ; **б:**  $X = Ph$

Сравнительный анализ активности соединений **15 а,б** показал, что к незначительному снижению бактерицидной активности приводит замена атома водорода у азота (**15а**) на фенильный фрагмент (**15б**) или кватернизация соседнего атома азота (соединение **16**). К полной потере бактерицидной активности приводит замена метильных групп в соединении **16** на  $CH_2CH(OC_2H_5)_2$ .

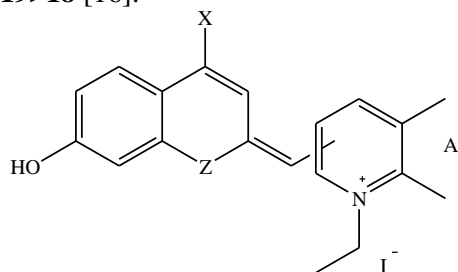
Серия полиметиновых красителей общей формулы **17** обладает антимикробной активностью в отношении грамотрицательных (*Escherichia coli*) и грамположительных (*Staphylococcus aureus*) бактерий. Отмечено, что галогенпроизводные проявляют большую активность в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, чем алкил- и алкоксипроизводные. Уровень антимикробных свойств протестированных соединений ниже, чем у известных антибиотиков [15].



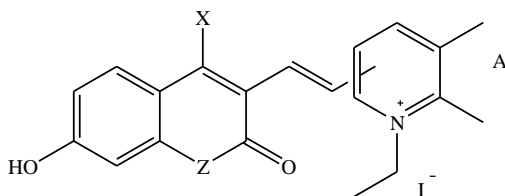
$X = H, Cl, I, Br, Me, OMe$ ;  $Y = H, NO_2, OMe, OEt$ ;  
 $n = 0, 1$

Проведены испытания антибактериальной (*Bacillus stearothermophilus*, *Serratia species* и *Pseudomonas species*) и фунгицидной активности (*Penicillium species* и *Alternaria species*) серии моно-, ди- и тетраметиновых цианиновых красителей **18-20**. Как оказалось, соединения активны против всех бактерий и неактивны в отношении грибов. Производные хинолина обладают более

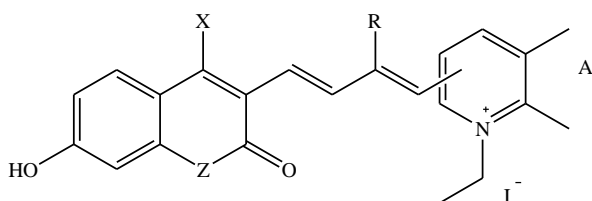
высокими показателями, чем производные кумарина. Введение метильной группы в 4-положение также приводит к некоторому росту бактерицидной активности. В ряду цианиновых красителей **18-20** эффективность в отношении всех испытанных видов бактерий повышается в порядке **20>19>18** [16].



18



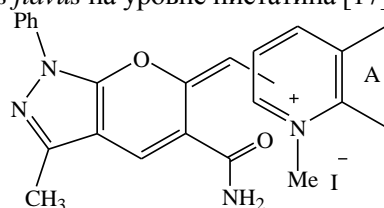
19



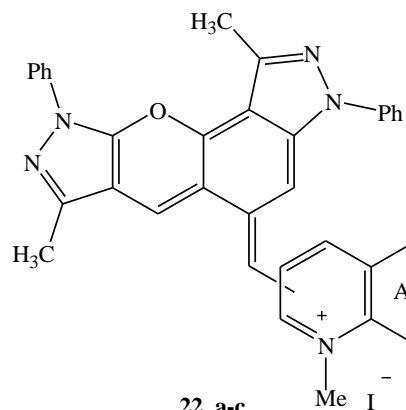
20

A = 1-этилпиридиний-2-ил, 1-этилхинолиний-2-ил, 1-этилпиридиний-4-ил; Z = O, NH; X = CH<sub>3</sub>, H; R = H, Ph, CH<sub>3</sub>.

Антибактериальную активность выше эталона (ампицилин) проявляют соединения **21** и **22** в отношении грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*, *Bacillus megaterium*, *Staphylococcus aureus*, *Streptomyces sp.*, *Bacillus cereus*) и грамотрицательных бактерий (*Serratia Mar*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Salmonella sp.*, *Pseudomonas sp.*). Соединения **21** проявили также фунгицидную активность против *Candida albicans* и *Aspergillus flavus* на уровне нистатина [17].



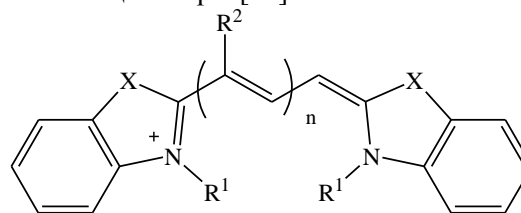
21 a-c



22 a-c

**a:** A = 1-метилпиридиний-2-ил; **b:** A = 1-метилхинолиний-2-ил; **c:** A = 1-метилпиридиний-4-ил

Исследованиями, проведенными на биологических объектах *in vitro*, показано, что полиметиновые красители общей формулы **23** являются более мощными антагонистами агрегации таубелка, чем метиленовый синий. Соединения этого класса авторы рассматривают как терапевтические мишени в создании препаратов для лечения болезни Альцгеймера. [18].

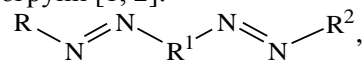


23

X = S, O, CH<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>; n = 0-3

## 2. Азокрасители

Хромофорная система азокрасителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, в которую входят одна или несколько азогрупп [1, 2]:

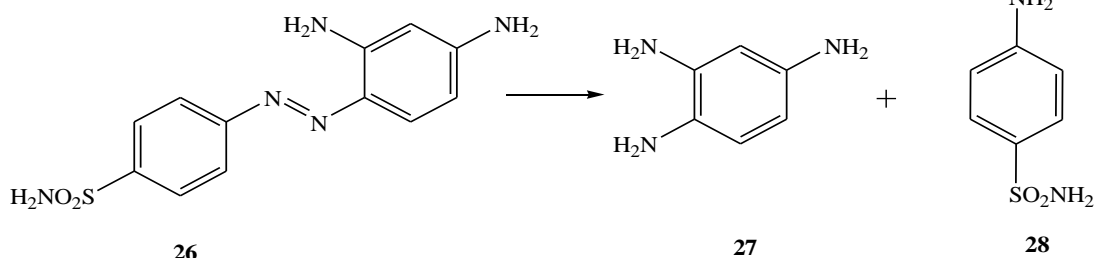
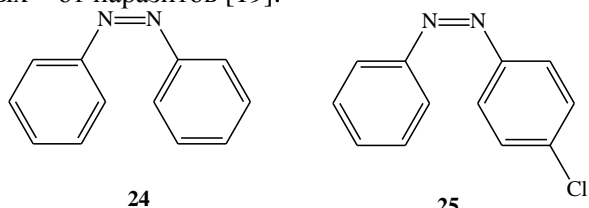


где: R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> – фенильные, нафтильные или гетероциклические радикалы

Азосоединения – наиболее многочисленный класс красителей, не имеющий аналогов в природе, на их долю приходится более половины известных и промышленно выпускаемых марок красителей. Для красителей этого класса существует заложенная в методологии синтеза возможность широкой вариации строения, а, следовательно, и цвета.

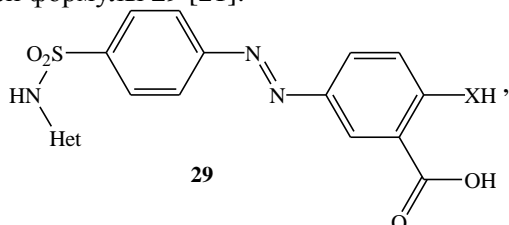
Среди азокрасителей ароматического ряда найдены вещества с акарицидной активностью. Азобензол **24** и п-хлоразобензол **25** являются среди них наиболее эффективными, на их основе раз-

работаны препараты для защиты сельскохозяйственных культур от клещей и домашних животных – от паразитов [19].



В противоположность ему 1,2,4-триаминобензол **27** не только неактивен против микроорганизмов, но и весьма токсичен для человека, поэтому, сегодня Пронтозил практически не применяется в медицине [20].

Некоторые из сульфаниламидов являются биологически универсальными соединениями, имеющими противораковые, противомаларийные и противотуберкулезные свойства. Продолжаются работы по поиску перспективных нетоксичных аналогов. Реакцией азосочетания 4-гетероцикло-сульфамоилфенилдиазония с салициловой и тиосалициловой кислотами получены соединения общей формулы **29** [21].

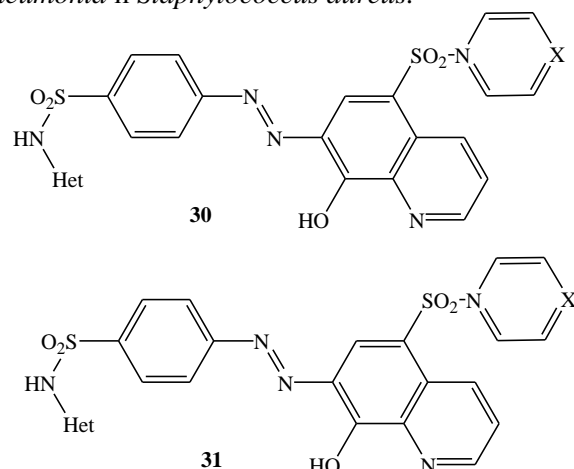


X = O, S; Het = метил и метокси замещенные пиримидины, фураны или тиазины

Исследована активность этих соединений, а также их комплексов состава 1:1 с  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  в условиях *in vitro* в отношении бактерий: *Staphylococcus aureus*, *Serratia rhodnii*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибов: *Alternaria alternata*, *Penicillium chrysogenum* и *Aspergillus flavus*. Бактерицидная и фунгицидная активность продуктов сочетания тиосалициловой кислоты и в большей степени их хелатов превосходит показатели аналогичных производных салициловой кислоты, наилучшие результаты отмечены для комплексов с ртутью. Тем же автором получены пиперидино-, морфолино-8-хинолинольные [22] и

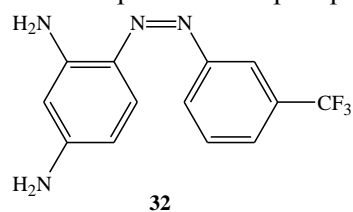
В 1935 г. Герхард Домагк совершенно неожиданно обнаружил, что краситель Пронтозил **26**, известный как «красный стрептоцид», может оказывать мощное антибактериальное действие в отношении стрептококков. Лишь позднее стало ясно, что в организме под действием ферментов Пронтозил расщепляется на 1,2,4-триаминобензол **27** и амид сульфаниловой кислоты **28**, который и оказывает высокий терапевтический эффект.

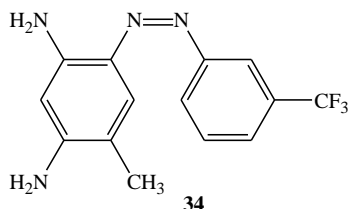
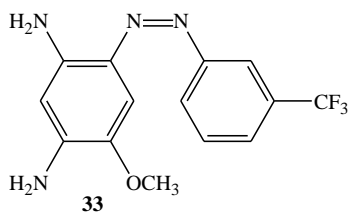
хиноксалиноновые (хиноксалинтиононовые) [23] азопроизводные **30**, **31**, чьи комплексы с железом, медью, а особенно с ртутью проявляют значительную активность против штаммов шести видов бактерий: *Serratia marcescens*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Micrococcus luteus*, *Klebsiella pneumonia* и *Staphylococcus aureus*.



X = O,  $\text{CH}_2$ ; Het = метил и метокси замещенные пиримидины, фураны или тиазины

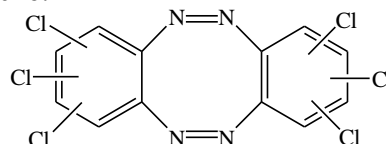
В английском патенте [24] приведена серия азокрасителей, полученных на основе м-трифторметиланилина, которые можно использовать в качестве активного компонента дезинфицирующих, бактерицидных, фунгицидных, антисептических и лекарственных препаратов.





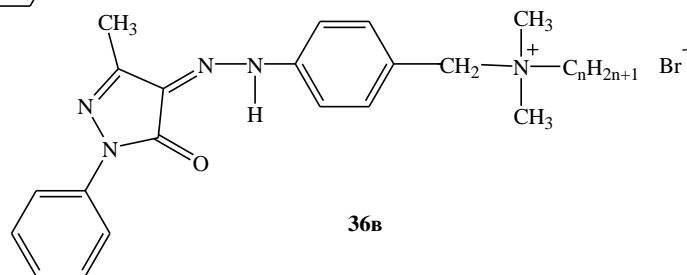
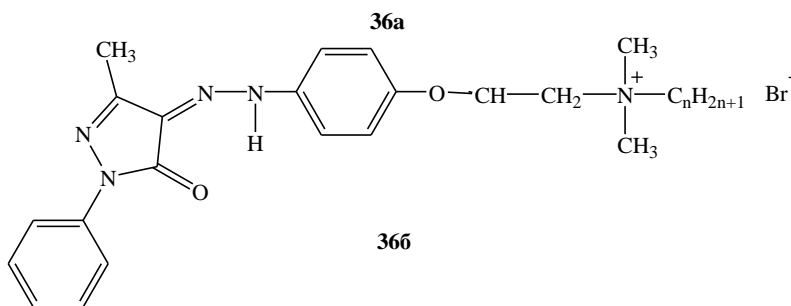
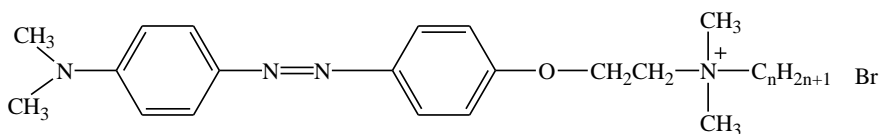
Соединения **32-34** способны окрашивать ацетат целлюлозы, полиэфирные, шерстяные, шелковые волокна и кожу в цвета желто-оранжевой гаммы, и обеспечивают окрашенным материалам биоцидные свойства относительно *Bacillus Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Fomes annosus*, *Streptococcus scarlatinae*, *Aspergillus niger* и др. Так окрашенная марлевая ткань применяется для местной стерилизации перед хирургической операцией.

В американском патенте 1958 г. [25] приведен пример использования фунгицидного циклического дисазосоединения **35** в виде 0,08% спрея для обработки яблонь. Препарат полностью подавляет рост гриба *Venturia inaequalis* (яблочная парша), развивающегося как на листьях, так и на плодах. Это же соединение в качестве красителя способно колорировать текстильные материалы (в частности хлопок) в различные оттенки желтого цвета. О биоцидных свойствах окрашенной ткани не сообщено.



35

Синтезированы и описаны три серии катионных моноазокрасителей [26] в виде четвертичных аммониевых солей, имеющих самостоятельное применение в качестве биоцидов, выпускающихся промышленностью под торговыми марками: Bromo Geraminum и Domiphen Bromide.



n = 3, 8, 12.

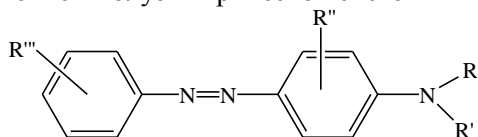
Анализ результатов испытаний в водных растворах в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* показал уменьшение бактерицидной активности в следующем ряду красителей **36a**>**36b**>**36в**. Эффект усиливается с ростом длины углеводородного радикала при четвертичном

атоме азота, обнаружено позитивное влияние эфирного кислорода на ингибирование бактериального роста. Вместе с тем следует признать, что сравнение антимикробных характеристик аммониевых солей, использованных в синтезе красителей с показателями самих красителей не в пользу последних.



Отмечено, что незначительные структурные изменения в молекулах вызывают серьезные изменения биоцидных свойств. Показано [27], что 3-метокси-4-аминоазобензол обладает гепатокарциногенными свойствами и мутагенной активностью в отношении *Escherichia coli* и *Salmonella typhimurium*, в то время как 2-метокси-4-аминоазобензол в тех же условиях абсолютно не активен.

Азобензолы, благодаря структурным особенностям, являются чрезвычайно важными промышленными колорантами. Они могут быть полезными и в других областях. Однако их применение тормозится вероятной карциногенностью и мутагенностью их метаболитов. Авторы работы [28] использовали компьютерные возможности (пакет программ CODESSA, совмещенный с AMPAC 5.0) для расчета квантово-химических, термодинамических, электростатических, геометрических и др. параметров 43 структурно подобных азокрасителей **37а-в** с целью предсказания потенциальной карциногенности. Оптимизация структур проведена с применением полуэмпирической системы AM1.

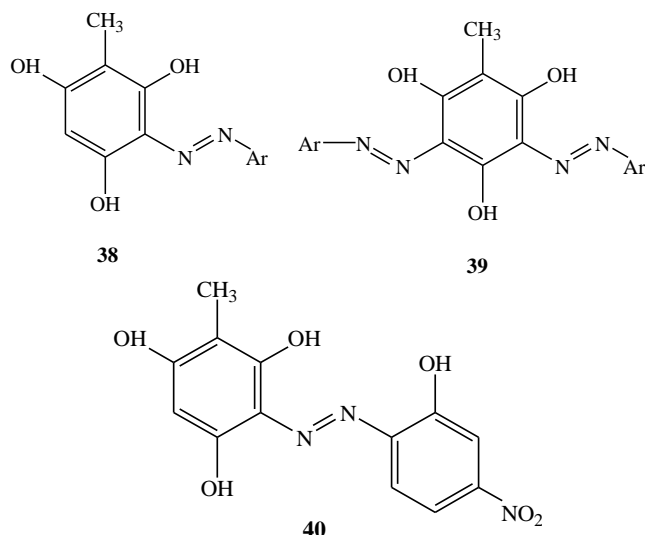
**37 а-в**

**37а** R = R' = CH<sub>3</sub>; R'', R''' = CH<sub>3</sub>, COOH, CONH, CH<sub>2</sub>OAc; **37б** R = R' = H; R'', R''' = CH<sub>3</sub>, OH, OPr, OMe, OEt, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; **37в** R = H R' = CH<sub>3</sub>; R'', R''' = CH<sub>3</sub>, OH, COOH, CH<sub>2</sub>OH.

Уровень мутагенности аминоазобензолов **37а-в** и их метаболитов авторы оценивали по имеющимся в литературе сведениям об их распределении в системе октанол-вода. Более или менее однозначный вывод, как оказалось, можно сделать только о неактивности двух соединений: 3-метокси-4'-диэтиламиноазобензола и 2-метоксиаминоазобензола. В других случаях расчетный уровень был сильно занижен или не был определен вообще [29].

В обсуждаемом ряду азокрасителей безусловно выделяются соединения, полученные на основе производных фенолов, нафтолов, салициловой кислоты и ее аналогов, т.к. перечисленные гидроксилсодержащие производные являются сильными биоцидами.

Синтезированные на основе метилфлороглюцина азокрасители общей формулы **38** и **39**, проявляют активность в отношении часто встречающихся на текстильных материалах микроорганизмов (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum*).



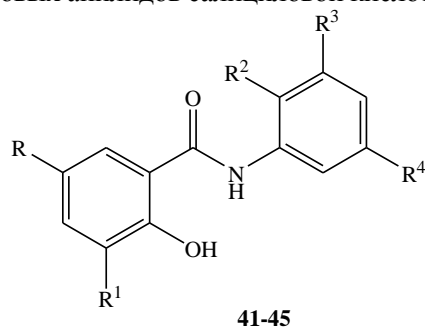
Ar = функционально замещенные арильные, нафтильные и гетарильные радикалы.

Установлено, что моноазосоединения **38** проявляют ярко выраженную фунгицидную активность. А азокраситель **40** для окрашивания шерсти и капрона полностью подавляет рост гриба *Aspergillus niger* и *Ulocladium ilicis* как в виде 0,1% раствора, так и на окрашенном материале.

Интересно отметить, что дисазосоединения **39** по фунгицидной активности уступают моноазосоединениям **38** [29-31].

Наибольшее распространение как антисептики и фунгициды получили анилиды салициловой кислоты. Сильной фунгицидной активностью обладают хлор- и бромсалициланилиды, которые используют для лечения грибковых заболеваний человека и животных, а также в качестве антисептиков [19].

В диссертации Козловой С.Е. [32] описан синтез новых анилидов салициловой кислоты **41-45**.

**41-45**

**41** R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; **42** R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = Cl; **43** R = R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = Cl; **44** R = R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>; **45** R = R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = NH<sub>2</sub>

Соединения **41-44** использовали как азосоставляющие, а аниlid **45** – как диазосоставляющую для синтеза азокрасителей. Все образцы шерстяной ткани, окрашенные кислотными красителями, проявляют высокую активность по отношению

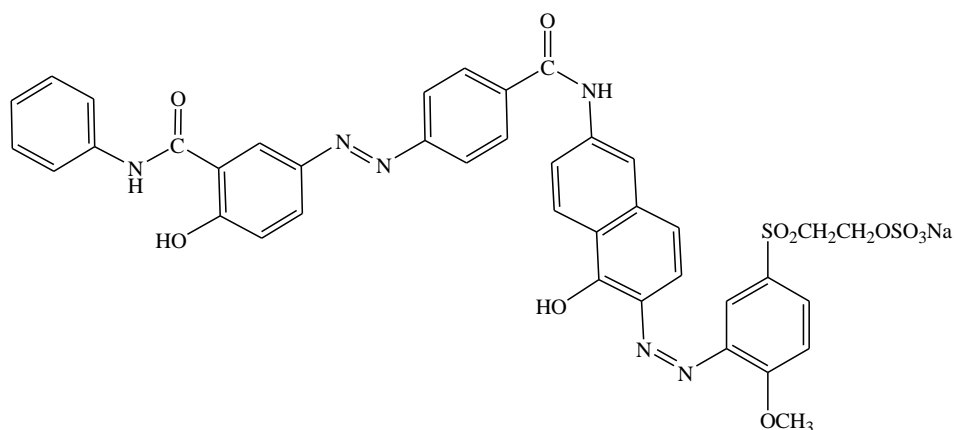
к плесневым грибам, сохраняющуюся после восьмичасовой промывки в проточной водопроводной воде. В некоторых случаях наблюдается количественное снижение и бактериальной обсемененности (на примере *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*).

В этой же работе исследованы и биоцидные свойства азокрасителей для белковых и целлюлозных волокон. В качестве азосоставляющей автор применял 8-оксихинолин, многие производные которого, как известно, проявляют биологическую активность как фунгициды и бактерициды [19]. Окрашенные этими красителями белковые и целлюлозные волокна

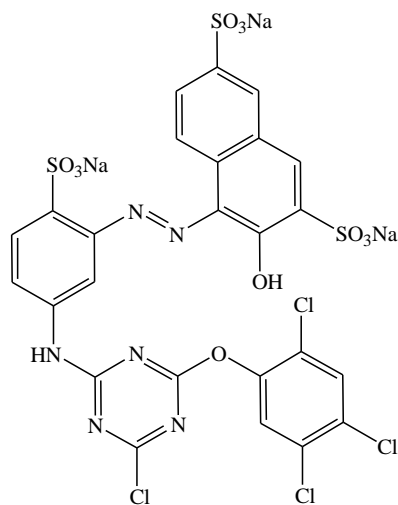
обладают высокой устойчивостью против плесневых грибов, причем уровень биозащиты зависит от количества красителя, закрепившегося на волокне.

Автор отмечает, что биологическая активность синтезированных красителей определяется свойствами исходных анилидов салициловой кислоты и 8-гидроксихинолина [32].

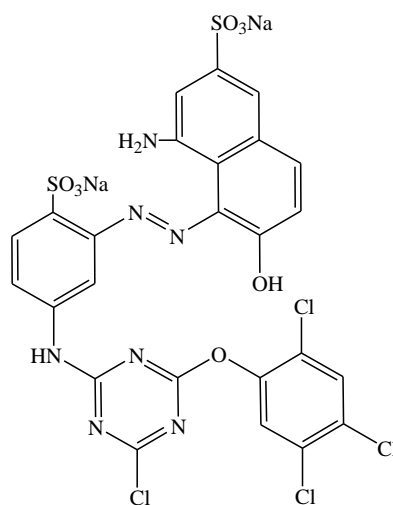
Сотрудники ЦНИИШерсти в 1980 г. запатентовали ряд азокрасителей **46-48** для шерстяного и хлопкового волокна (оранжево-красная гамма), содержащих различные активные фрагменты: салициланилидный (**46**), монохлортриазинный и трихлорфеноксидный (**47** и **48**) [33].



46

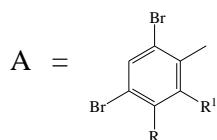
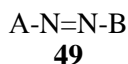


47

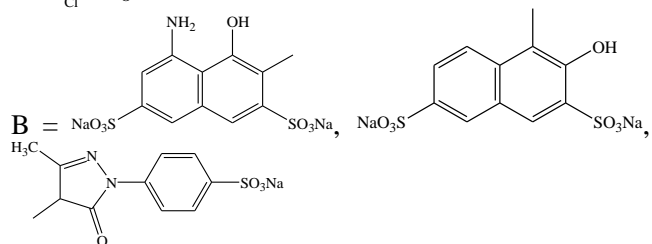
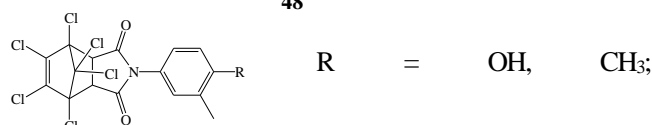


48

В патенте [34] приводят другие структурно подобные азокрасители широкой цветовой гаммы с общей формулой **49** для крашения шерсти.

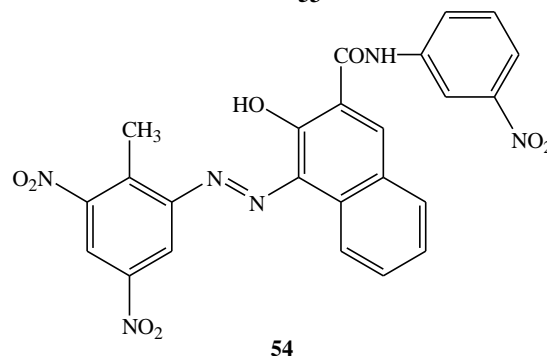
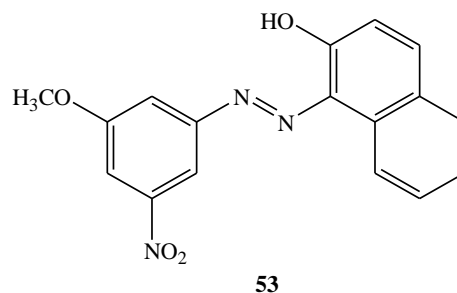
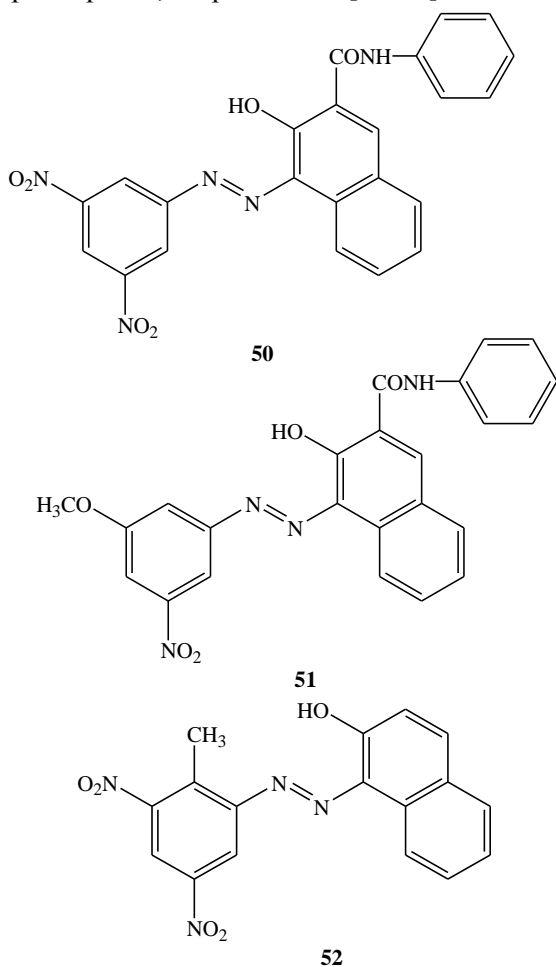


R = H, SO<sub>3</sub>Na, R<sup>1</sup> = H, Br;



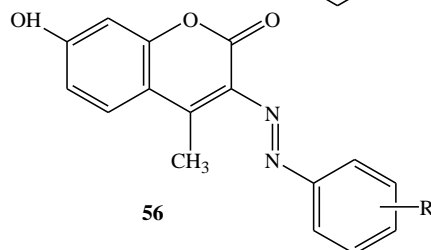
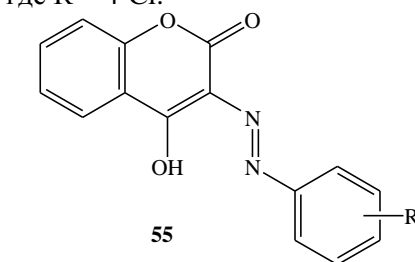
Все предложенные в патентах [33, 34] красители придают тканям высокую фунгицидную активность в отношении грибов, распространённых на текстильных материалах технического назначения. Выкраски обладают высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям.

Среди испытанных в отношении грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum* азосоединений **50-54** краситель **50**, полученный на основе 3,5-динитроанилина, проявил высокий уровень биологической активности (90%). Замена нитрогруппы в диазокомпоненте на метокси-группу приводит к снижению фунгицидной активности на 30% (краситель **51**). Азосоединения **52-54** проявили меньшую активность (около 20%). Все представленные в работе азосоединения имеют широкую цветовую гамму (от желтого до черного) и могут быть использованы для колорирования различных текстильных материалов как из природных, так и синтетических волокон методами крашения и печати. Выкраски имеют высокую устойчивость к действию сухого и мокрого трения, стирки и пота [35, 36].



Ведение гетероциклического фрагмента в молекулу азокрасителя, как правило, приводит к повышению биологической активности или увеличению ее уровня.

Индийскими авторами [37] синтезирована серия азосоединений общей формулы **55** на основе 4-гидроксикумарина, проявляющих высокую фунгицидную активность в отношении грибов *Helminthosporium oryzae* и *Alternaria tenuis*, вызывающих заболевания риса, снижающих всхожесть семян, изреживание всходов, уменьшающих ассимиляционную поверхность листьев, а иногда вызывающих полегания посевов. Предлагаемые для этой цели вещества из синтезированной серии при концентрации 1:1000 подавляют рост *Alternaria tenuis* на 80-88%, *Helminthosporium oryzae* на 87-90%. Наибольшую активность проявляет соединение **55**, где R = 4-Cl.



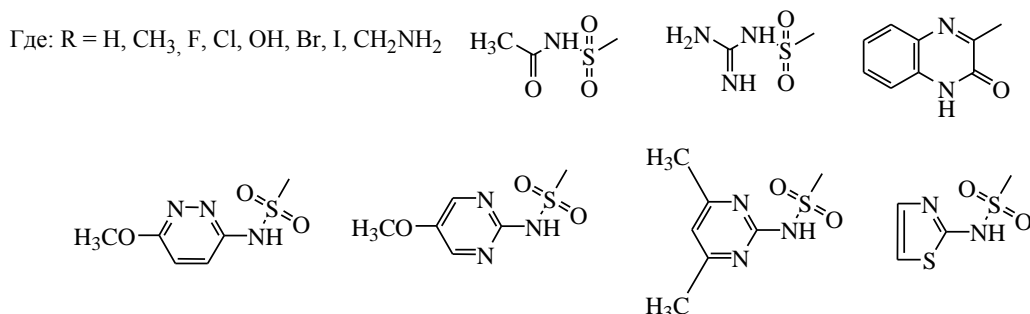
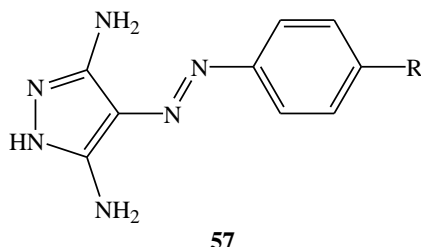
R = H, NO<sub>2</sub>, OH, Cl, Br, OCH<sub>3</sub>, 2,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Позднее авторами [38] показано, что азосоединения общей формулы **55** обладают ярко выраженной антимикробной активностью в отношении *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, но не активны в отношении *Pseudomonas aeruginosa*.

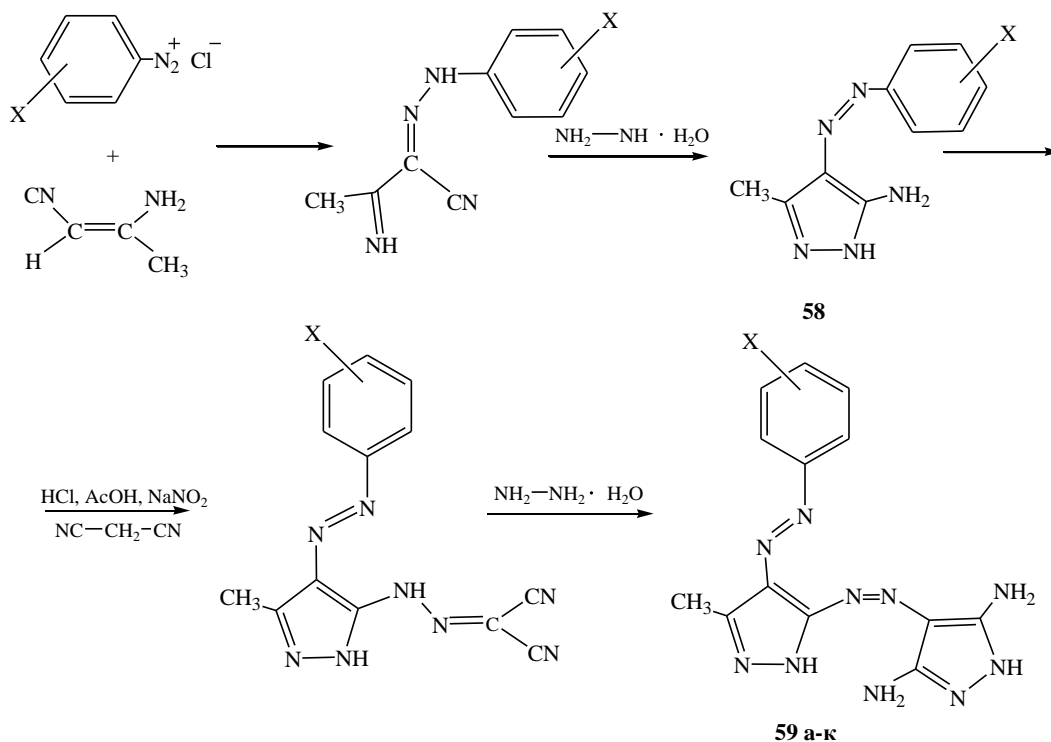
Показано также, что серия 3-арилазо-7-гидрокси-4-метилкумаринов общей формулы **56**

проявляет активность в отношении *Agrobacterium tumefaciens*, *Azotobacter spp.*, *B. megatherium*, *B. subtilis*, *Rhodococcus rhodochorus* [39].

Азосоединения общей формулы **57** могут оказаться перспективными для разработки химиотерапевтических противораковых препаратов [40-46]. Механизм их действия основан на ингибировании циклинзависимых киназ (CDK-ингибиторы).



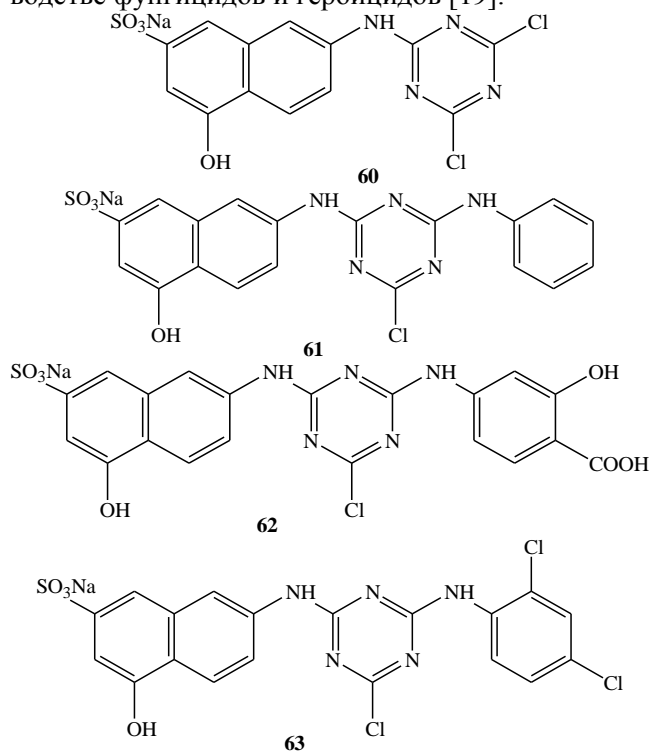
Дисазокрасители **59а-к** получены [47] через стадию образования аминоазопиразола **58** по схеме:



**59а**, X = H; **59б** X = *p*-OCH<sub>3</sub>; **59в** X = *p*-Cl; **59г** X = *p*-CH<sub>3</sub>; **59д** X = *m*-OCH<sub>3</sub>; **59е** X = *m*-Cl; **59ж**, X = *m*-CH<sub>3</sub>; **59з** X = *o*-OCH<sub>3</sub>; **59и** X = *o*-Cl; **59к** X = *o*-CH<sub>3</sub>.

Испытания антимикробной активности проведены на группе микроорганизмов восьми видов: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Candida albicans*, *Candida glabrata*. Красители **59а-в, д, е** обладают неожиданно высокими фунгицидными свойствами в отношении *C. Glabrata*, красители **59в, д, е** – против плесневых грибов *C. Albicans*, уровень защиты, сравнимый с препаратом флюконазолом, достигается при меньших концентрациях активного вещества.

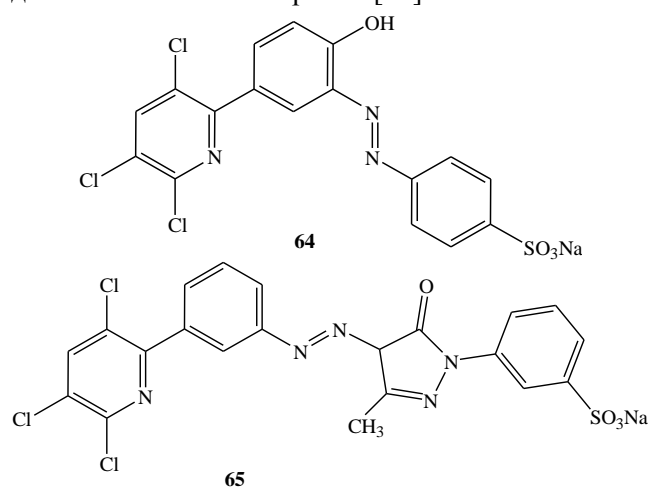
Группа красителей, на основе азосоставляющих **60-63** с биофорным фрагментом хлорили дихлор-1,3,5-триазина, рекомендована для одновременного крашения и биозащиты хлопчатобумажных материалов [48]. Известно широкое применение производных 1,3,5-триазина в производстве фунгицидов и гербицидов [19].



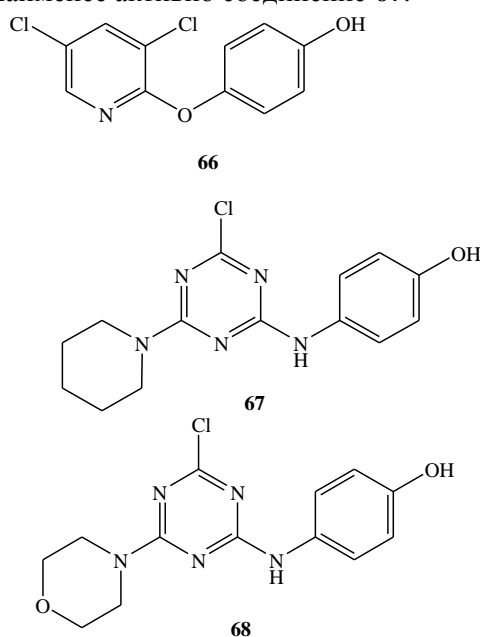
Отмечено, что замещение одного из двух атомов хлора в соединении **60** на остаток анилина (**61**) резко снижает биозащитные свойства обработанной ткани, а введение в остаток анилина групп, входящих в состав структур биологически активных соединений (**62** и **63**), повышает биозащитные свойства. Биологическая активность красителей зависит также от строения диазосоставляющей. Так, если для азосочетания используют хлористый *m*-бромфенилдиазоний, то образующийся краситель обеспечивает окрашиваемому материалу более высокий биозащитный эффект, чем краситель, в котором атом брома находится в *o*-положении к

азогруппе. Отмечается также тот факт, что красители, синтезированные непосредственно на волокне, лучше защищают ткань от биоразрушения [48].

Синтезированы красители на основе 6-замещенных 2,3,5-трихлорпиридинов и изучены их свойства. Активность такого рода соединений привела к созданию в 80-х годах серии эффективных пестицидов широкого спектра действия [20]. Образцы шерстяной ткани, окрашенной красителями **64** и **65**, проявили высокую биостойкость к действию плесневых грибов [49].



В группе азокомпонентов на основе производных дихлорпиридина **66** и гетарилзамещенного 1,3,5-триазина (**67** и **68**) [50] наивысшую фунгицидную активность проявляет соединение **66**, а наименее активно соединение **67**.

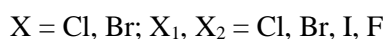
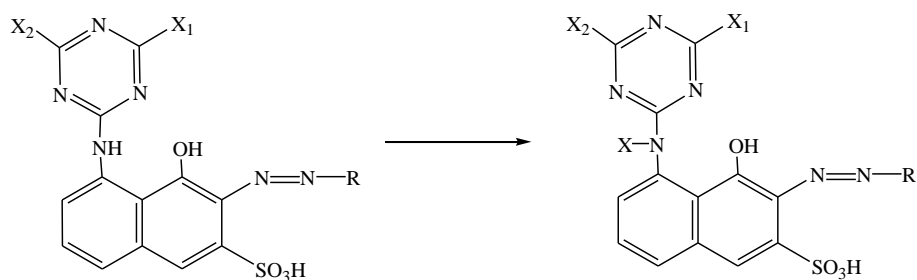


Такая же закономерность сохраняется и в ряду азосоединений, синтезированных на их основе. При исследовании образцов окрашенной ткани оказалось, что кислотные красители, полученные

на основе соединения **66**, защищают белковые ткани от биоповреждений, в то время как активные красители, в которых в качестве азосоставляющих использовали соединение **67**, такой защиты не обеспечивают. Таким образом, выявлена зависимость между биологической активностью исходных гетерилсодержащих азокомпонентов, азосоединений, полученных на их основе, и образцов,

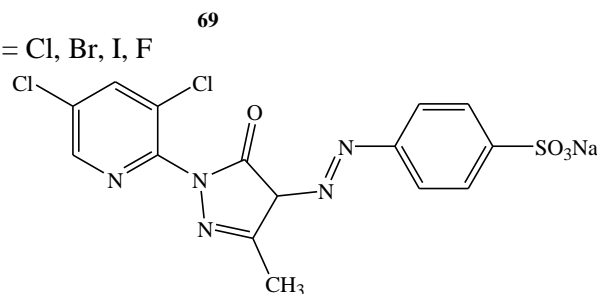
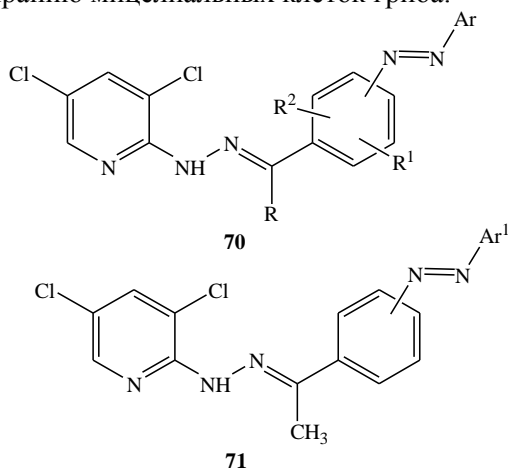
окрашенных с их использованием. Установлено, что биоцидные свойства изученных красителей зависят в большей степени от структуры соединения, чем от способа закрепления красителя на волокне.

Авторами [51, 52] с целью придания биоцидных свойств красителям и пигментам предложено галогенировать аминогруппу по типу:



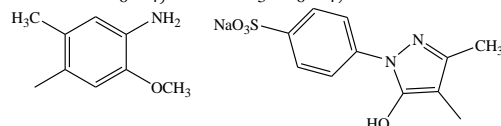
Соединения общей формулы **69** рекомендовано использовать в качестве добавок в красящие композиции для колорирования пластиков, резины, дерева, волокнистых материалов, а также в составе красок и эмалей для органических покрытий. Окрашенные материалы проявляют высокую устойчивость к действию бактерий, плесневых грибов.

В диссертации Рыбиной И.И. [53] представлена серия азокрасителей общей формулы **70** и **71**, а также краситель **72**, содержащие 3,5-дихлорпиридильный фрагмент. Азокрасители в различной степени (10-70%) подавляют рост микроорганизмов (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum*). В большинстве случаев наблюдается подавление спороношения грибов. Подавление спороношения приводит к уменьшению вероятности распространения грибной инфекции и к постепенному отмиранию мицелиальных клеток гриба.

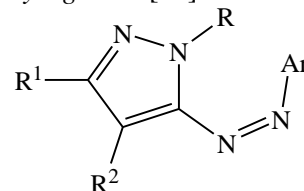


**72**

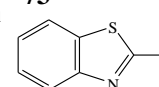
R = H, CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = *o*-OH, *n*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *n*-OH, *m*-OH; R<sup>3</sup> = H, *m*-CH<sub>3</sub>, 5-OCH<sub>3</sub>, *n*-NO<sub>2</sub>; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *n*-HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-HSO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Ar<sup>1</sup> =

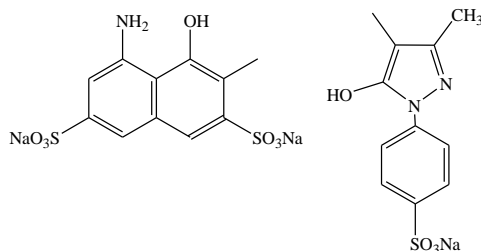
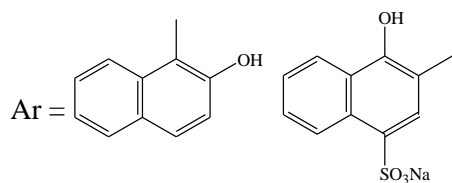


Описаны азокрасители оранжево-красного цвета на основе другого биологически активного соединения – 5-аминопиразола. Среди азосоединений общей формулы **73** найдены красители, способные обеспечить эффективную биозащиту тканей от действия плесневых грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum* [54].

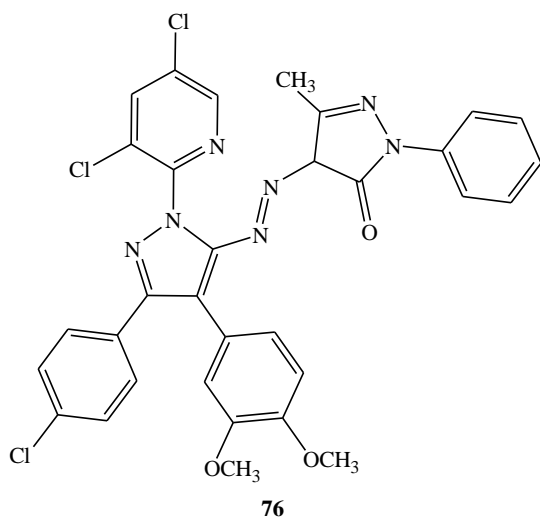
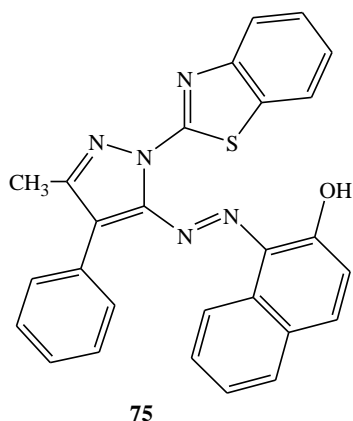
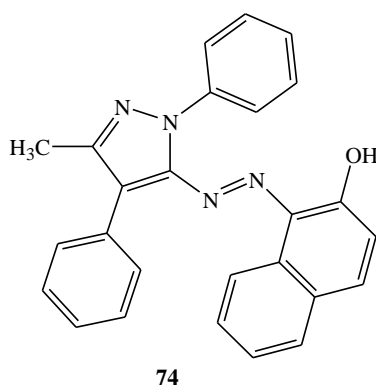


**73**

R = Me, Ph, ; R<sup>1</sup> = Me, Ph, *n*-Cl-Ph; R<sup>3</sup> = Ph, 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>-Ph;

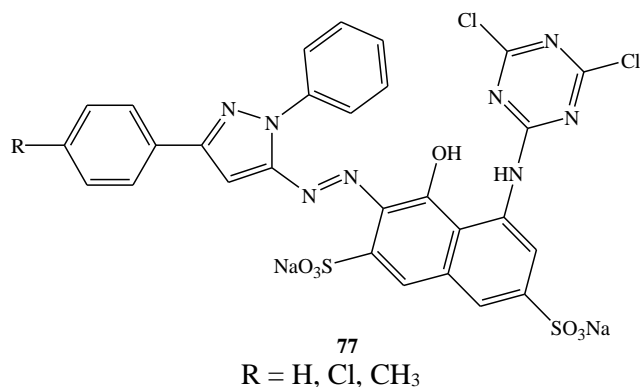


Наибольшую активность среди синтезированных и изученных соединений проявляют красители **74-76**, которые при концентрации 0,1% на 90% подавляют рост микромицетов.



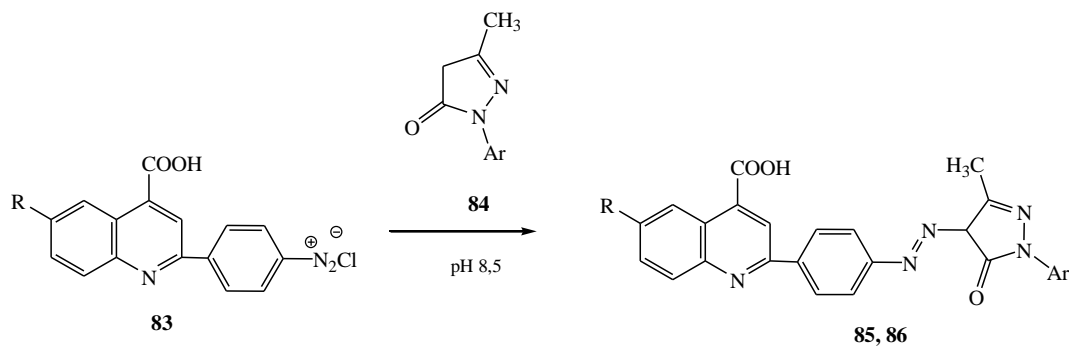
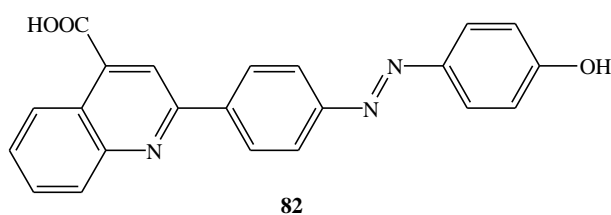
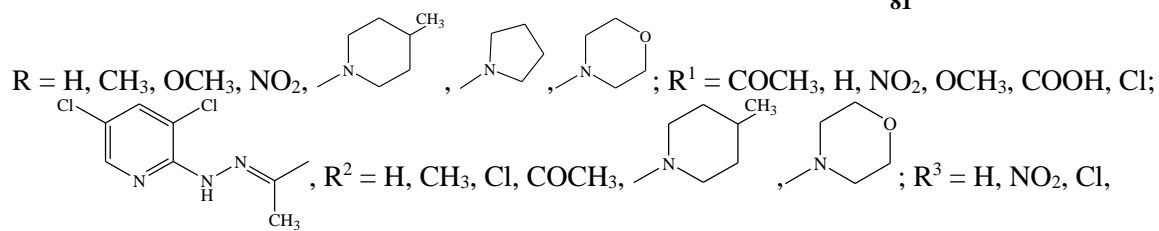
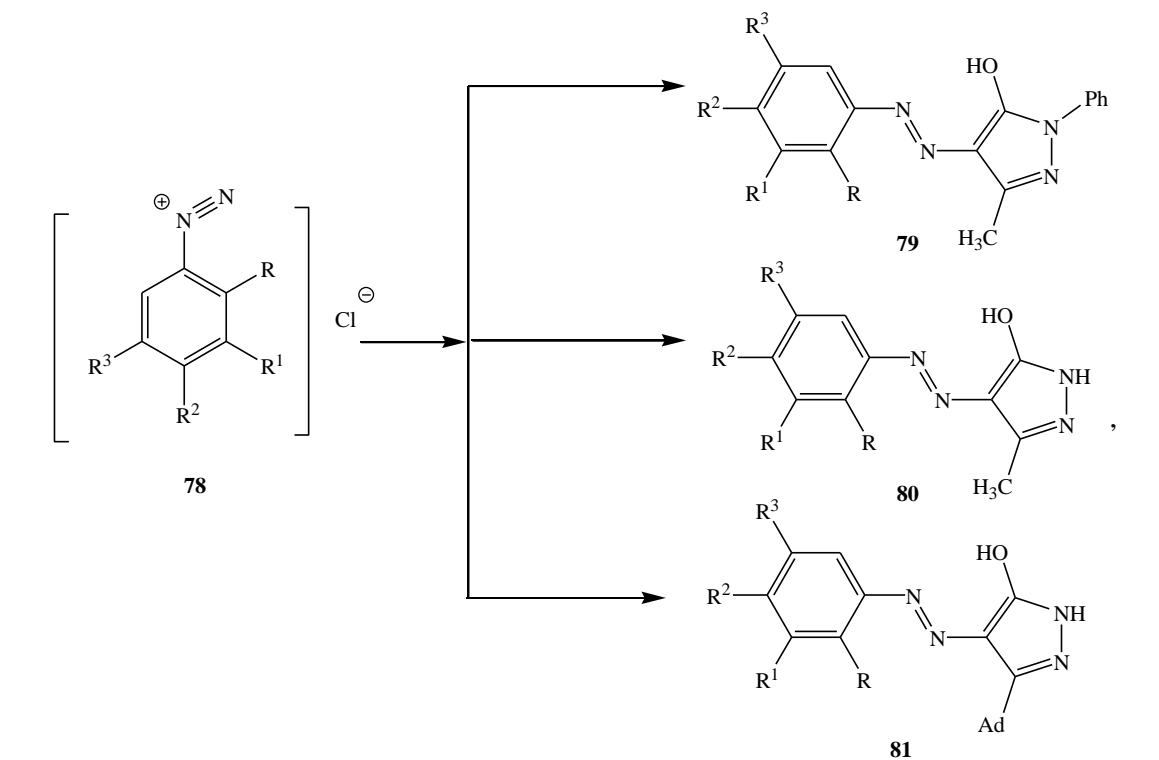
При исследовании зависимости активности в ряду аминопиразол – азокраситель авторы работы сделали выводы, что при переходе от исходных аминопиразолов к получаемым из них азокрасителям фунгицидная активность в целом сохраняется.

В недавно опубликованной работе египетских ученых на основе 5-аминопиразола синтезирована серия активных азокрасителей с общей формулой **77**, способных придать хлопчатобумажным тканям антимикробную активность в отношении *Staphylococcus aureus*, *Serratia marcescens*, *Shigella dysenteriae*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* [55].



Азопиразолы формулы **79-81** синтезированы азосочетанием солей диазония **78**, содержащих в качестве заместителей в арильном фрагменте гетероциклический (морфолильный, пирролидинный, пиперидильный, 4-метилпиперидильный) радикал и функциональные группы (нитрогруппа, ацетильная группа, атом хлора и др.), проявляют средний уровень ингибирования по отношению к тем же микромицетам [56, 57]. В синтезе использованы также амины, содержащие 3,5-дихлорпиридильный фрагмент, влияние которого на биоцидные свойства красителя показано в более ранних работах [58].

Азосоединение **82** на основе хинолин-4-карбоновой кислоты окрашивает шерстяные и поликапроамидные волокна. При концентрации 0,1% (в воде) обеспечивает 100 %-ное подавление роста грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum* [58].

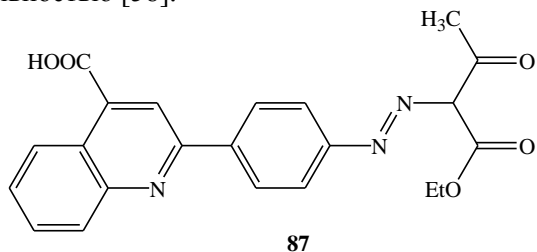


**85**  $R = \text{Br}$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4}$ ; **86**  $R = \text{NO}_2$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$



Изучение фармакологических свойств продуктов конденсации солей диазония **83** с производными пиразолона **84** показало, что соединения **85** и **86** проявляют высокую противовоспалительную активность, значительно превосходящую активность эталонов, а соединение **86** проявляет также заметную противосудорожную активность.

Описано соединение **87**, обладающее высокой противоопухолевой и антилейкемической активностью [58].

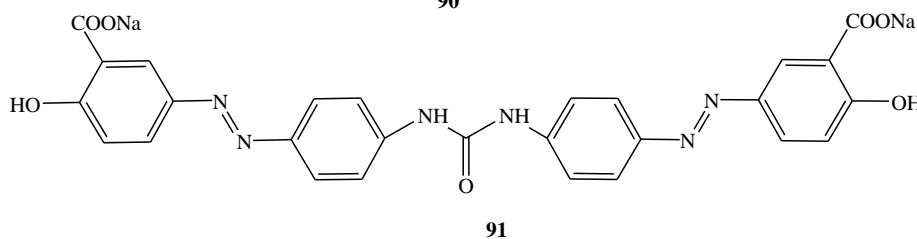
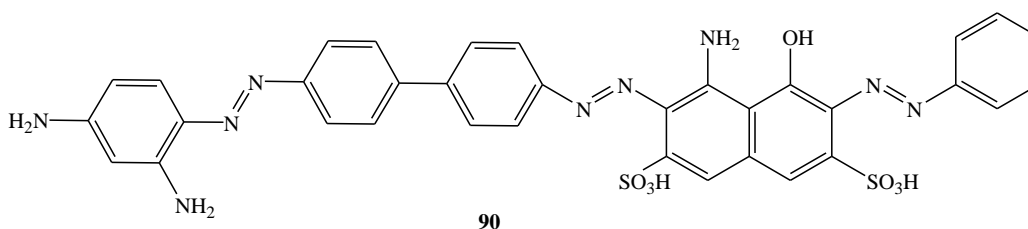
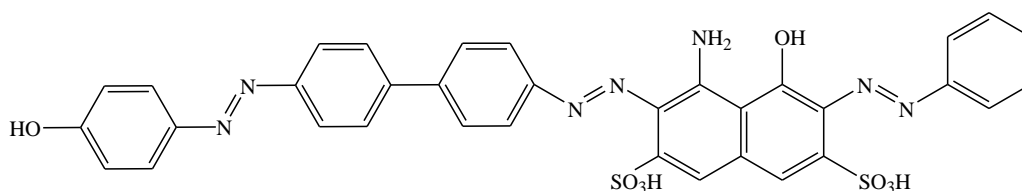


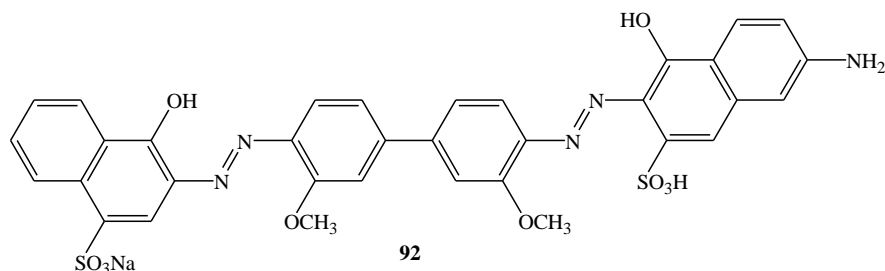
Основываясь на идее создания высокоэффективных фунгицидных азокрасителей для защиты различных материалов от биоповреждений, вызываемых разнообразными микроорганизмами, на

протяжении многих лет на кафедре Органической химии МГУДТ ведутся работы по разработке общего подхода (алгоритма) синтеза полифункциональных арил(гетарил)азосоединений, позволяющих спроектировать структуру соединения с необходимым набором практически важных свойств до начала синтеза, а также работы по выявлению взаимосвязи между строением соединений и уровнем проявляемой ими фунгицидной активности [59].

Отдельного упоминания заслуживают азокрасители, способные взаимодействовать с ионами металлов.

В работе [60] исследованы субстантивные (прямые) красители, сорбирующие соли металлов, например меди и хрома, которые сами по себе являются антисептиками. Это относится к красителям, имеющим в структуре комплексообразующие группы. Для изучения использовали Прямой темно-зеленый **88**, Прямой коричневый КХ **89**, Прямой черный 3 **90**, Прямой желтый светопрочный 3Х **91**, Прямой синий светопрочный КУ **92**. Все красители хорошо защищают ткань от гниения.





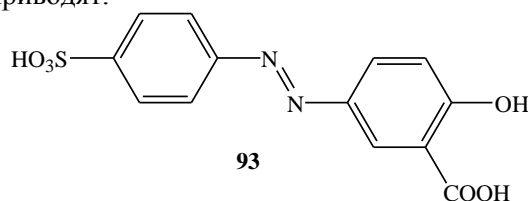
В работе [61] предложено использовать для противогнилостной пропитки льняных тканей Прямой желтый светопрочный 3X **91**, Прямой коричневым КХ **89**. Крашением при небольших концентрациях красителя в джиггере (0,006-0,05%) с последующим закреплением в ванне с медным купоросом и хромпиком удается получить выкраски с хорошей противогнилостной устойчивостью и оттенком, близким к обычной противогнилостной пропитке с применением дубильных экстрактов.

На кафедре ХТВМ МГТУ им А.Н. Косыгина в 1963 г. выполнена работа [62], в которой проведено изучение антимикробных свойств вискозной ткани и трикотажа, окрашенных четырьмя активными красителями с последующей обработкой солями серебра и меди. При использовании солей серебра во всех случаях наблюдалось 100% снижение бактериальной обсемененности, а при использовании меди в количестве 1,09% от массы волокна – 97-98% снижение.

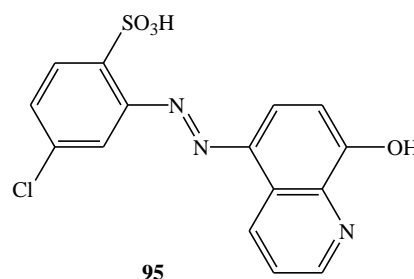
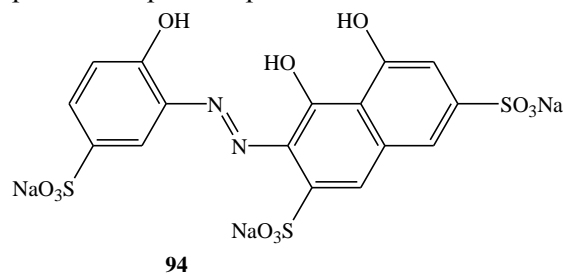
Отмечалось, что шерстяные ткани, окрашенные некоторыми кислотными и активными красителями, а также обработанные солями серебра и меди, проявили высокую антимикробную активность даже после мокрых обработок [63].

Исследована биологическая активность промышленных хромсодержащих красителей состава 1:1; 1:2, а также хромовых красителей, образующих комплексы с металлом в процессе крашения [32]. Каждым из красителей были выкрашены образцы чисто шерстяной ткани, подвергнутые затем биологическим испытаниям. Как оказалось, хромсодержащие красители, представляющие собой комплексы состава 1:1, сообщают ткани высокие антибактериальные свойства (снижение бактериальной обсемененности – 100%). Хромсодержащий краситель – комплекс состава 1:2 и красители, образующие комплексы в процессе крашения, проявляют значительно меньшую бактерицидную активность (снижение бактериальной обсемененности в среднем составляет 50-70%). Исследованные красители не сообщают ткани устойчивости к действию плесневых грибов, за исключением красителя Хромового желтого К **93**,

производного салициловой кислоты. Объяснения этим экспериментальным фактам авторы работы не приводят.

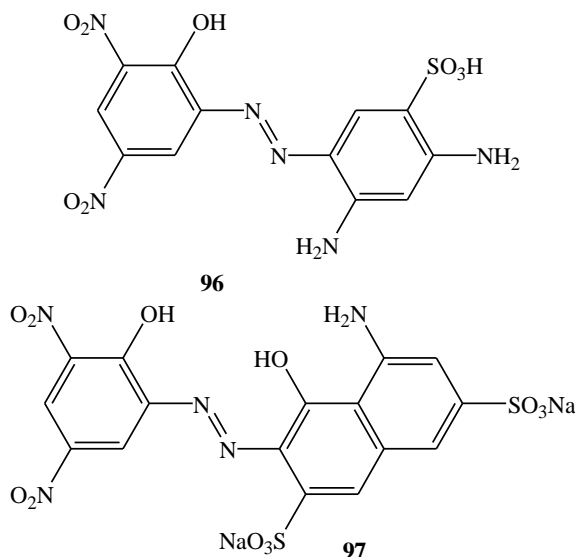


В работе [64] высказано предположение, что биоцидные свойства красителей связаны со способностью последних образовывать хелатные циклы с металлами – активаторами микробных ферментов, извлеченными из грибной мицеллы, и тем самым ингибировать их активность. Объектами исследования служили выпускаемые промышленностью хромовые красители, в которых в *o,o'*-положении к азогруппе находятся комплексообразующие группы (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>) или красители, содержащие остаток 8-гидроксихинолина. Примерами могут служить Хромовый синий К **94** и Хромовый прочно-оранжевый Г **95**.

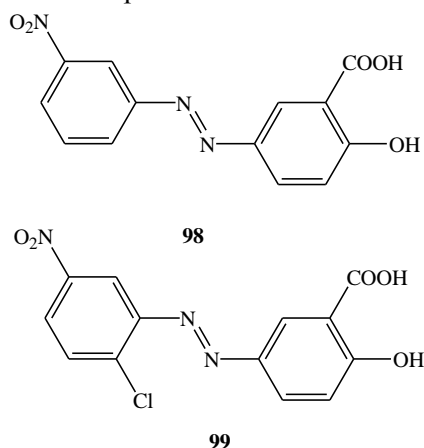


Все исследуемые хромовые красители, нанесенные на техническое сукно без хромирования, сообщали устойчивость к действию плесневых грибов. Активность усиливается при введении нитрогруппы в *o*-положение к гидроксильной

группе. По-видимому, в этом случае, возможно образование хелатного цикла с комплексообразующими группами в молекулах красителя, например Хромового коричневого К **96** и Хромового темно-зеленого С **97**.



Крашение технического сукна хромовыми красителями, производными салициловой кислоты, как без хромирования, так и с последующим хромированием подтвердило высказанное предположение, т.к. устойчивость к действию плесневых грибов проявилась у сукна, окрашенного упомянутыми красителями без хромирования. Но у красителей **98** и **99**, фиксирующихся на волокне за счет карбоксильной группы, входящей в состав активного центра, биологическая активность не проявляется. Автор это объясняет тем, что в результате образования солевой связи между красителем и волокном хелатобразующие группы оказываются заблокированными.



Таким образом, автор делает вывод, что появление устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного текстильного материала может быть связано с образованием на внешней поверх-

ности волокон «застила» из активных центров, способных связывать ионы металлов – активаторов ферментов микроорганизмов и с определенной ориентацией молекулы красителя на поверхности волокна.

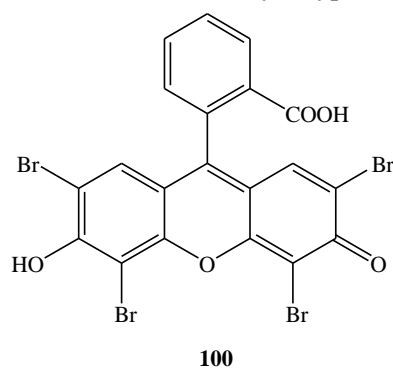
### 3. Арилметановые красители

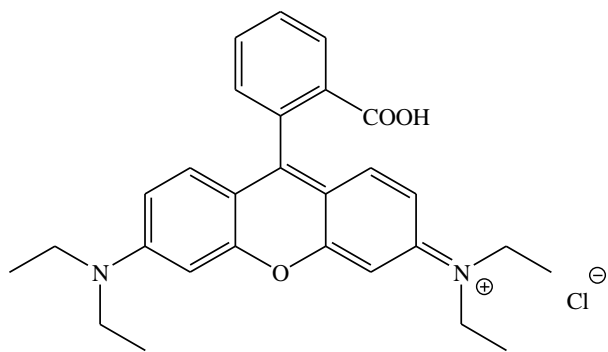
Хромофорная система арилметановых красителей характеризуется наличием электронодонорного и электроноакцепторного заместителей по концам цепочки сопряженных двойных связей, включающей два ароматических остатка и соединяющий их центральный углеродный атом [1, 2].

Еще в 40-50-х годах XX века описаны антимикробные свойства трифенилметановых, тиазиновых, акридиновых красителей [65]. Было найдено, что перевязочные материалы, пропитанные растворами красителей Кристаллического фиолетового (С.И. 42555), Малахитового зеленого (С.И. 42000), Бенгальского розового (С.И. 45440), Аурамина (С.И. 41000), обладают высокими бактерицидными свойствами против определенных микроорганизмов [66].

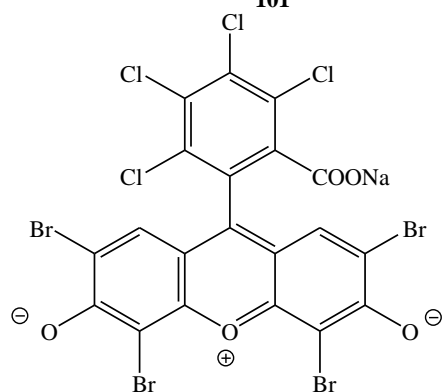
Малахитовый зеленый находит широкое применение в медицине в виде спиртовых растворов для дезинфекции открытых ран, а также в лечении опоясывающего лишая, вызываемого вирусом *Varicella zoster* [70]. Механизм действия Малахитового зеленого основан на проникновении в цитоплазму клетки и вытеснении водорода из жизненно важных метаболитов клетки, а также способностью образовывать труднорастворимые комплексы с кислотными радикалами [67].

В работе [68] приведена серия промышленно выпускаемых ксантеновых красителей: Eosin Y **100**, Rhodamine B **101**, Phloxime B **102**, Pyronine Y **103**, проявляющих фунгицидную активность относительно большой группы патогенных грибов (*Ascomycota*, *Basidiomycota*, *Oomycota*), развивающихся на овощных культурах.

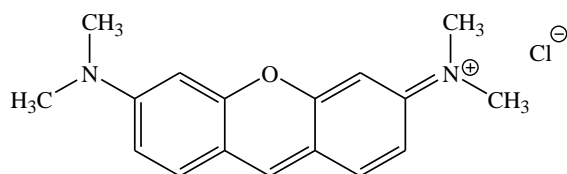




101



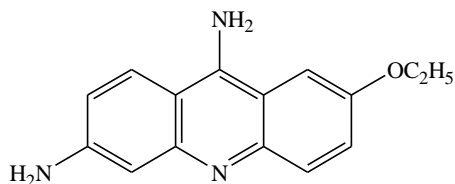
102



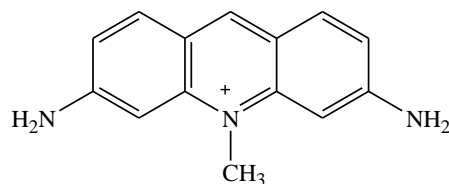
103

Впервые антисептическая (бактерицидная) активность соединений акридинового ряда была описана в 1913 г. К. Браунингом и В. Гильмуrom, что стало революционным открытием в лечении гнойных ран в период первой мировой войны [69].

В литературе описано большое количество лекарственных препаратов акридинового ряда [70, 71]. В настоящем обзоре приведем пример одного такого красителя **104**, применяемого в медицине в качестве антисептического и противомикробного препарата – Риванола (лактат этакридина), в основном, в отношении кокков.



104



105

Механизм действия риванола обусловлен способностью катиона красителя вытеснять водород из структуры микроорганизма. Риванол находит широкое применение как антисептическое средство при первичной обработке и лечении инфицированных ран, язв, флегмон, абсцессов, фурункулов, карбункулов в виде промываний, примочек и тампонов. Для промывания плевральной (эмпиема) и перитонеальной полостей (гнойный перитонит), при гнойных циститах; для инъекций в полость суставов при гнойных артритах. При остром и хроническом кокковом конъюнктивите, воспалении слизистой оболочки полости носа, рта, зева, десен, уха, а также в дерматологии [72].

Известны работы, в которых молекулу риванола прививают к макромолекуле целлюлозы с целью придания ей антимикробных свойств [73, 74]. Присоединение риванола к производным целлюлозы ионной или сравнительно легко гидролизующейся ковалентной C=N связью придает волокну антибактериальную активность. При образовании устойчивой негидролизующейся в мягких условиях ковалентной (C-N) связи между риванолом и функциональными группами модифицированной целлюлозы волокнистый материал не проявляет антибактериальной активности. Аналогичные результаты были получены на производных целлюлозы, содержащих другой препарат акридинового ряда – триафлавин **105** [73, 74].

#### 4. Ариламиновые красители

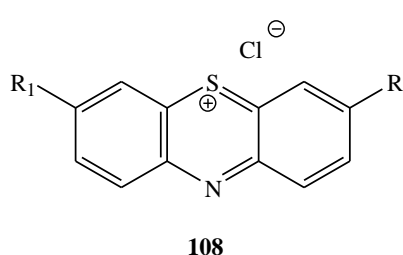
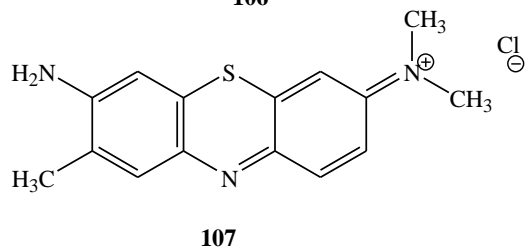
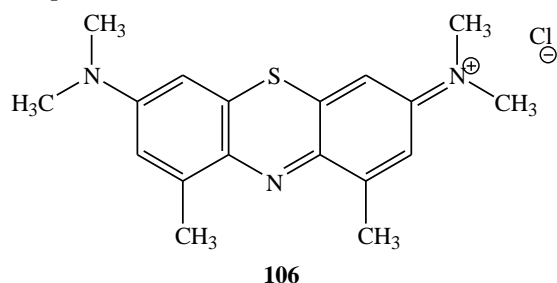
Хромофорная система ариламиновых красителей характеризуется наличием электронодонорного и электроноакцепторного заместителей по концам цепочки сопряженных двойных связей, включающей два ароматических остатка и соединяющий их центральный атом азота [1, 2].

По химической структуре большинство из них являются четвертичными аммониевыми основаниями.

Антимикробное действие таких соединений связано со способностью накапливаться на поверхности раздела фаз, в результате чего изменяется поверхностное натяжение, проницаемость мембран оболочки, нарушается осмотическое равновесие, что приводит к гибели клетки [72].

Ариламиновый краситель, являющийся производным фенотиазина – Метиленовый синий, впервые синтезированный Генрихом Каро в 1876 году, нашел широкое применение в медицине в качестве антисептического средства при ожогах, пиодермии, фолликулитах, воспалительных заболеваниях мочевыводящих путей, а также в качестве антидота при отравлениях цианидами, окисью углерода, сероводородом, нитритами, анилином и его производными [75].

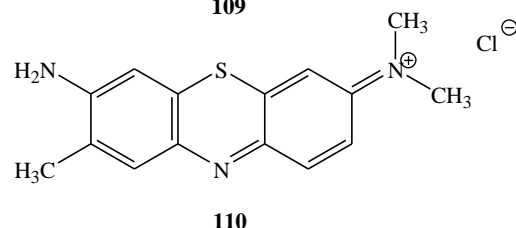
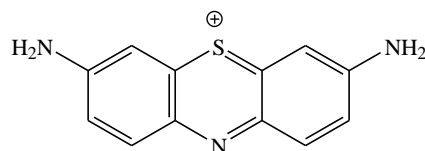
Красители **106-108** предложено применять в качестве фотосенсибилизаторов для местного лечения микробных заболеваний, вызванных патогенными лекарственно устойчивыми бактериями *Staphylococcus aureus* и *Enterococcus faecium* [76, 77].



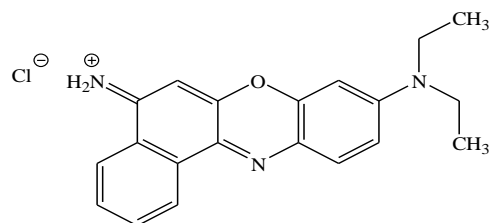
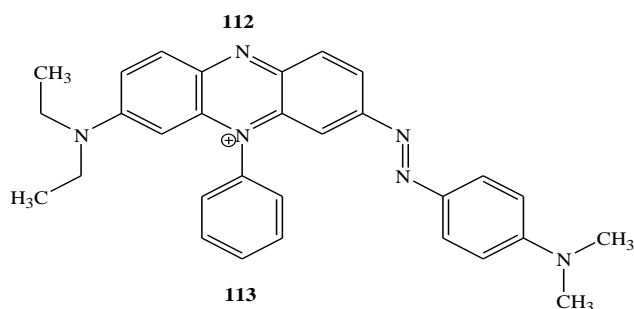
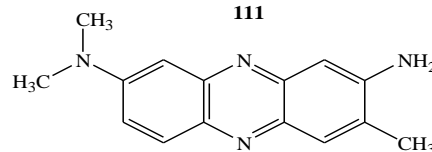
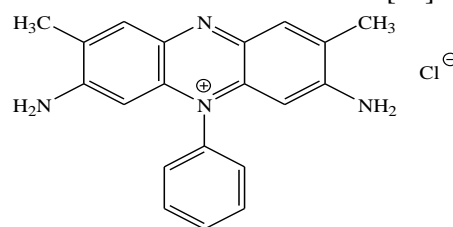
$R_1 =$  морфолино, диэтиламино,  $N(\text{н-}C_3H_7)_2$ ;

$R_2 = N(\text{н-}C_3H_7)_2, N(\text{н-}C_4H_9)_2, N(\text{н-}C_5H_{11})_2, N(C_2H_5)_2, N(\text{н-}C_6H_{13})_2.$

Опробовано [68] применение промышленно выпускаемых тиазиновых красителей Thionine **109** и Toluidine Blue O **110** для противогрибковой обработки овощных культур. Несмотря на близкое строение, активность проявляет только соединение **109**. Так, например, при его концентрации 0,2 моль/л зона подавления роста для группы *Ascomycota* в среднем 10-15 мм (максимальна в случае *Endothia parasitica* (Murill) – 25 мм).



Выявлена также фунгицидная активность относительно грибов *Ascomycota* в ряду промышленно выпускаемых диазиновых красителей: Safranin O **111**, Neutral Red **112**, Janus Green B **113** и оксазинового – Nile Blue A **114** [68].



### 5. Азотетиновые красители

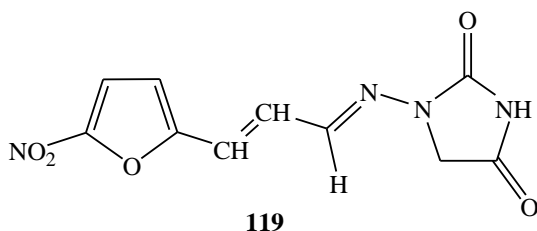
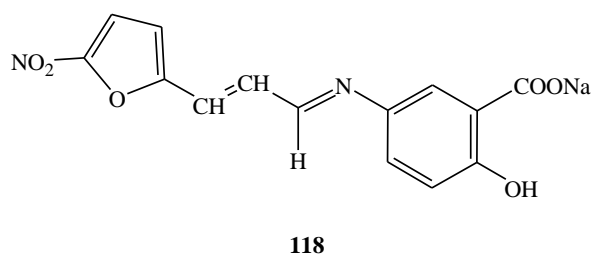
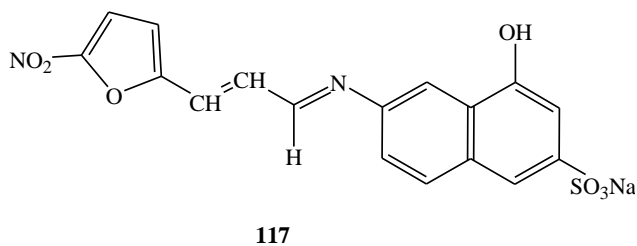
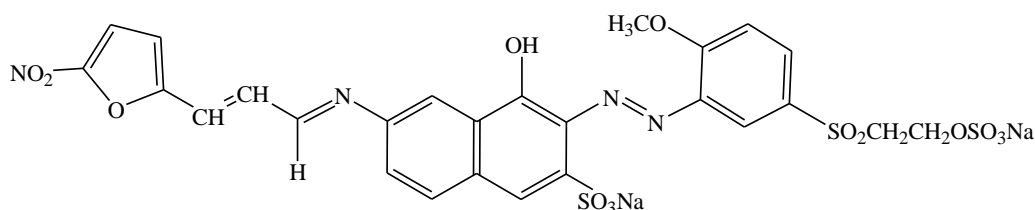
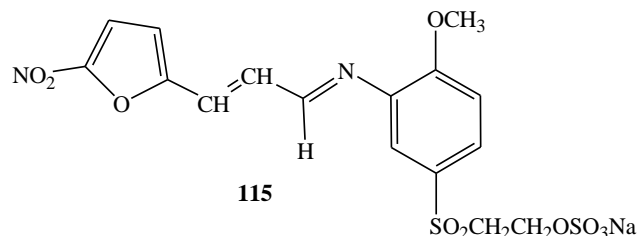
Хромофорная система азотетиновых красителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, в которую в качестве

одного или нескольких звеньев входят азометиновые группы [1, 2].

Описан синтез двух активных **115**, **116** и двух кислотных **117**, **118** азометиновых красителей, в структуру которых включен фрагмент мощного противомикробного средства – фурагина **119**.

Механизм бактериостатического действия

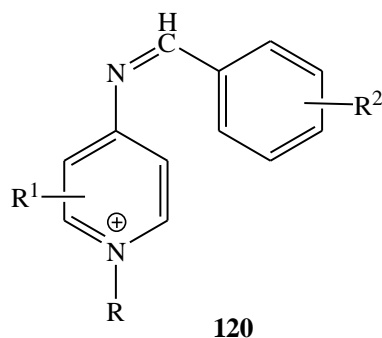
фурагина **119** обусловлен влиянием на ферменты микробных клеток, переносящих молекулу водорода. Действует как на грамотрицательные, так и на грамположительные микроорганизмы (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus faecalis*, *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus epidermidis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*).



Окрашенная красителями **115-118** шерстяная ткань обладает хорошей устойчивостью к физико-химическим воздействиям и антимикробной активностью, которая возрастает с увеличением концентрации красителя в красильной ванне. Например, для красителя **116** 1%-ная выкраска образца дает снижение бактериальной обсемененности в случае *Staphylococcus aureus* на 51%, в случае кишечной палочки – 61,2%. В случае 3%-ной выкраски *Staphylococcus aureus* на 70%, в случае кишечной палочки – 78,3%. Также показано, что образцы, окрашенные активными красителями **115**, **116**, обладают более сильной антимик-

робной активностью, чем кислотные красители **117** и **118** [63].

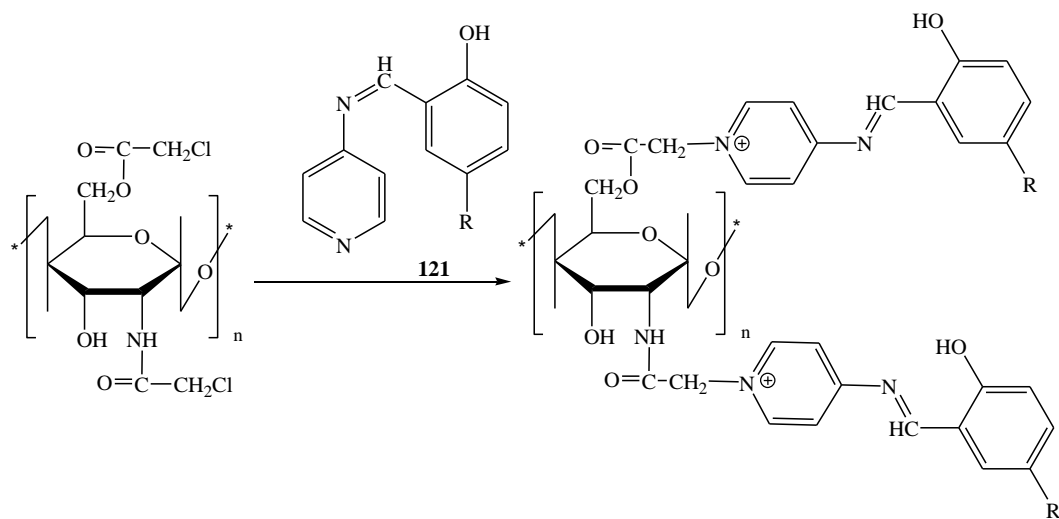
В работе [78] синтезированы азометиновые красители общей формулы **120**, которые можно применять в качестве дисперсных и катионных красителей для крашения полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон соответственно. Окрашенные образцы показывают фунгицидную активность в отношении гриба *Aspergillus niger*.



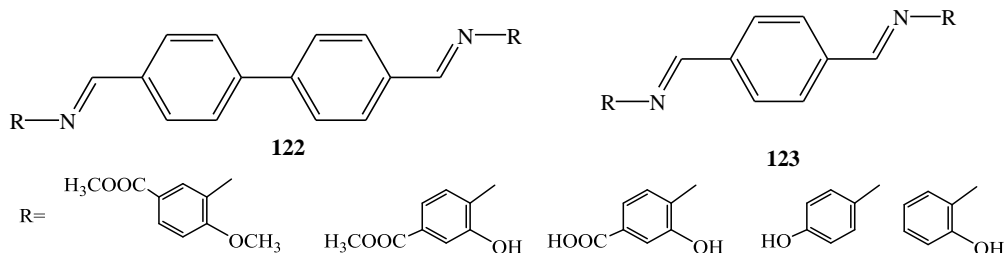
Прививка к макромолекуле хитозана азометинового красителя **121** придает ему противогрибковые свойства в отношении: *Cladosporium cucumerinum*, *Monilinia fruticola*, *Colletotrichum lagenarium*, *Fusarium oxysporum* [79].

В патенте [80] предложен синтез большой группы органических соединений, которые по хи-

мической структуре можно рассматривать как азометиновые красители **122**, **123**. Все соединения могут служить активным веществом для потенциальных лекарственных препаратов для лечения и профилактики трансмиссивной губчатой энцефалопатии (болезни Крейтцфельда – Якоба или коровьего бешенства).



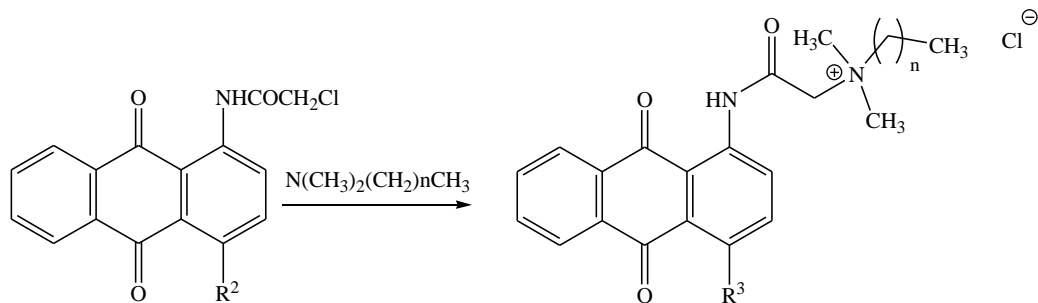
R = Cl, Br



#### 6. Биоцидные красители других классов

В работах [81, 82] сообщается о синтезе фунгицидных соединений общей формулы **124**, проявляющих высокую активность в отношении грамотрицательных (*Escherichia coli*) и грамположительных (*Staphylococcus aureus*) бактерий при низкой концентрации в водном растворе.

Окраска ткани из акрилового волокна Орлон по стандартной методике для катионных красителей рассматривается как совмещение процесса окрашивания с биоцидной финишной обработкой. Отмечена лучшая фиксация на материале монозамещённого производного **124**, степень фиксации увеличивается с ростом углеводородного радикала заместителя. Высокие защитные характе-



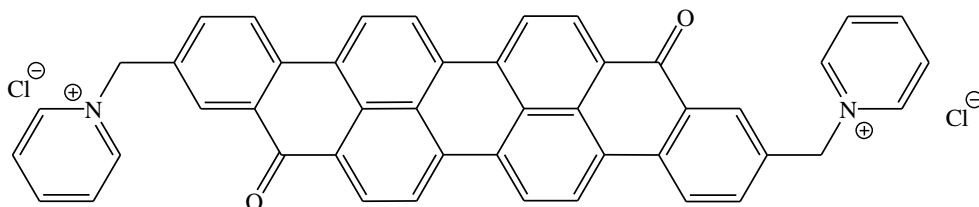
**124**

R<sup>1</sup> – H, NH<sub>2</sub>; R<sup>2</sup> – H, NHCOCH<sub>2</sub>Cl; R<sup>3</sup> – H, NHCOCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>; n = 3, 7, 11

ристки в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка снижаются на половину после 5 стирок, а после 10-ти – полностью утрачиваются [82].

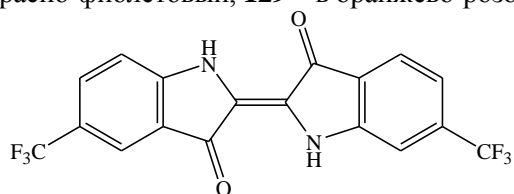
Запатентован метод получения красителей – производных дибензантрона и изодибензантрона [83], которые получали замещением галогена в

галогенметильной группировке на различные фрагменты. Описан изодибензантронный краситель **125** с биофорным пиридиновым фрагментом для которого отмечается бактерицидная, инсектицидная и фунгицидная активность. Этот краситель рекомендован для печати по хлопку.

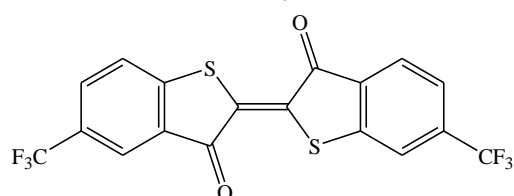


**125**

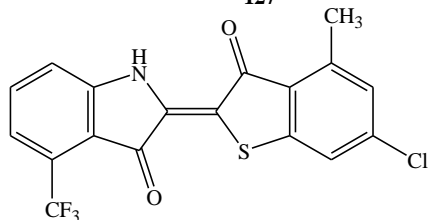
Обнаружены бактерицидные, фунгицидные и инсектицидные свойства индигоидных (тиоиндигоидных) красителей, содержащих галогены или фторированные алкильные заместители [84]. Они имеют широкую цветовую гамму и окрашивают хлопок по технологии крашения кубовыми красителями. Например, краситель **126** окрашивает хлопок в зеленовато-синий цвет, **127** – в красный, **128** – в красно-фиолетовый, **129** – в оранжево-розовый.



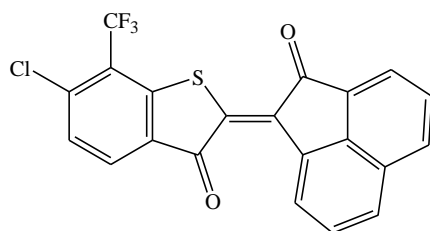
**126**



**127**

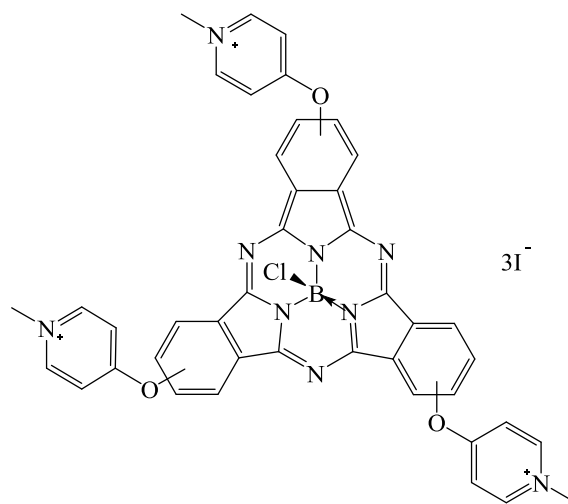


**128**



**129**

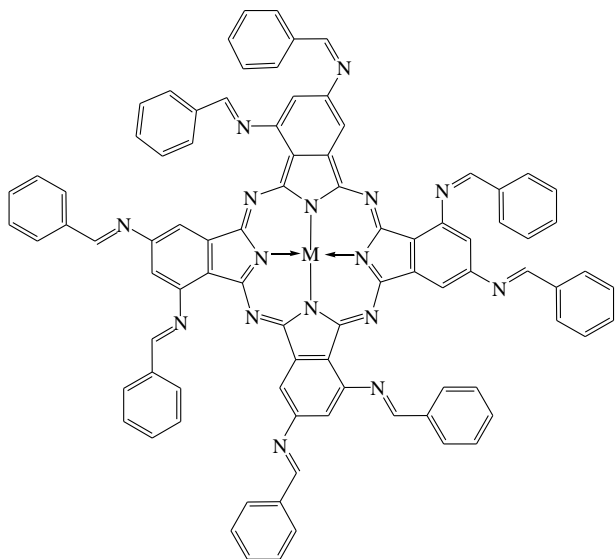
Имеется работа, описывающая испытания *in vitro* катионного субфталоцианинового красителя **130** в качестве антибактериального фотосенсибилизатора в отношении грамтрицательных бактерий (*Escherichia coli*) [85].



**130**

Фталоцианиновые красители также могут быть использованы как потенциальные фунгицидные препараты [86, 87]. Так, например, комплексы общей формулы **131** оказывают ингибирующее действие в отношении гриба *Aspergillus niger*, причем фунгицидная активность зависит от природы комплексообразователя и изменяется в ряду: Ni > Zn > Co > Cu. В работе отмечено также, что в процессе инкубирования споры гриба имеют светло-коричневый цвет вместо стандартного черного [86]. Изменение цвета спор может быть связано с образованием комплекса металл-пигмент гриба [88].





131

M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Анализ вышеприведенного материала позволяет сделать некоторые выводы.

Использование для колорирования текстильных и других материалов красителей, придающих окрашенным материалам выраженные и устойчивые к физико-химическим воздействиям

биоцидные свойства, представляет очевидный практический интерес, т.к. позволяет совместить две технологические операции: колорирование и специальную обработку. Кроме того, как следует из текста обзора, красители с биоцидными свойствами могут использоваться в качестве добавок к основному красителю, которые не влияют на цвет окрашиваемого объекта, но в количествах, достаточных для придания необходимых биоцидных свойств.

Однако из анализа материалов обзора следует, что направленный синтез красителей для текстильных материалов, обладающих биоцидными свойствами и способных либо защищать материал от биоповреждений, либо придавать ему свойства медицинского материала, затруднен вследствие отсутствия глубокого понимания механизма действия препаратов. В то же время имеющаяся информация по взаимосвязи «строение-свойство», а также данные компьютерного скрининга по биологической активности органических соединений позволяют планировать и осуществлять синтез целевых продуктов с большей степенью вероятности успеха.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, задание № 4.143.2014/К.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1984. 349 с.
2. **Гордон П., Грегори П.** Органическая химия красителей. М.: Мир. 1987. 344 с.
3. **Beck J.W., Saavedra D., Antett G. J., Tejeiro B.** The treatment of pinworm infections in Humans (Enterobiasis) with Pyvinium Chloride and Pyvinium Pamoate. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 1959. V.8. N 3. P. 349-352.
4. **Dugan B.J., Henrie R.N., Rosen D.S., Shulman I., Shunxiang Zhang, Y Larry Zhang, Zydowsky T.M.** Pat. WO 2004010761, English. Pesticidal cyanine dye derivatives. Publ. 02.05.2004.
5. **Parke Davis & co** Pat. FR 1448707, France. Procédé de préparation d'un composé du 2,4,5-trichlorophénol. Publ. 18.03.1966.
6. **Rosen D., Zhang L., Henrie R.** Pat. WO 2004010761, English. Pesticidal cyanine dye derivatives. Publ. 02.05.2004.
7. **Yuzo Seto** Pat. US 3245874, United States. Cyanine dyes as an agricultural bactericide. Publ. 12.04.1966.
8. **Panea Ioan, Chiorean Vasile** Pat. RO 75092, Romania. Colorants 4-oxo-4H-1-benzopyrano-3-dimethylecianiques non-simetriques et procede d'obtenir Publ. 30.09.1980.
9. **Nakagawa Yoshinori, Yoshino Sueo, Kusakari Youichi** Pat. JP 60202817, Japanese. Agent for treatment of cultured fish. Publ. 14.10.1985.
10. **Khalil Z.H., Koraiem A.I.M., El-Maghraby M.A., Abu-El-Hamd R.M.** Synthesis, spectral behaviour and biological activity of benzoxazonyl(quinoxalonyl)-benzofurano-(indolo)-quinoline apocyanine dyes. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1986. V. 36. N 3. P. 379-388. DOI: 10.1002/jctb.280360808.

## REFERENCES

1. **Stepanov B.I.** Introduction to the chemistry and technology of organic dyes. M.: Khimiya. 1984. 349 p. (in Russian).
2. **Gordon P.F., Gregory P.** Organic chemistry in colour. M.: Mir. 1987. 344 p. (in Russian).
3. **Beck J.W., Saavedra D., Antett G. J., Tejeiro B.** The treatment of pinworm infections in Humans (Enterobiasis) with Pyvinium Chloride and Pyvinium Pamoate. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 1959. V. 8. N 3. P. 349-352.
4. **Dugan B.J., Henrie R.N., Rosen D.S., Shulman I., Shunxiang Zhang, Y Larry Zhang, Zydowsky T.M.** Pat. WO 2004010761, English. Pesticidal cyanine dye derivatives. Publ. 02.05.2004.
5. **Parke Davis & co** Pat. FR 1448707, France. Procédé de préparation d'un composé du 2,4,5-trichlorophénol. Publ. 18.03.1966.
6. **Rosen D., Zhang L., Henrie R.** Pat. WO 2004010761, English. Pesticidal cyanine dye derivatives. Publ. 02.05.2004.
7. **Yuzo Seto** Pat. US 3245874, United States. Cyanine dyes as an agricultural bactericide. Publ. 12.04.1966.
8. **Panea Ioan, Chiorean Vasile** Pat. RO 75092, Romania. Colorants 4-oxo-4H-1-benzopyrano-3-dimethylecianiques non-simetriques et procede d'obtenir Publ. 30.09.1980.
9. **Nakagawa Yoshinori, Yoshino Sueo, Kusakari Youichi** Pat. JP 60202817, Japanese. Agent for treatment of cultured fish. Publ. 14.10.1985.
10. **Khalil Z.H., Koraiem A.I.M., El-Maghraby M.A., Abu-El-Hamd R.M.** Synthesis, spectral behaviour and biological activity of benzoxazonyl(quinoxalonyl)-benzofurano-(indolo)-quinoline apocyanine dyes. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1986. V. 36. N 3. P. 379-388. DOI: 10.1002/jctb.280360808.

11. **El-Maghraby M.A., Khalafallah A.K., Hassan M.E., Soleiman H.A.** Synthesis and biological activity of pyrazolo[3,4-d]-8-amino-1-azaquinoline dimethine cyanine dyes. *J. Chin. Chem. Soc.* 1988. V. 35. N 1. P. 53-56. DOI: 10.1002/jccs.198800008.
12. **Shindy H.A., Koraiem A.I.M., Khalafallah A.K., Soleiman H.A.** New cyanine dyes from 4, 9-dioxopiperidino-[2,3-g]-1,2,3,4,6,7,8,9-octahydroquinolinoquinone. *Indian J. Chem.* 2001. 40B. P. 426-429.
13. **Koraiem A.I.M., Khalafallah A.K., Soleiman H.A.** Synthesis and spectral behaviour of some novel biheterocyclic metal complexes cyanine dyes. *Asw. Sc. Tech. Bull.* 2002. V. 21. P. 36-47.
14. **Shindy H.A., El-Maghraby M.A., Eissa F.M.** Synthesis, photosensitization and antimicrobial activity of certain oxadiazine cyanine dyes. *Dyes and Pigments.* 2006. V. 70. N 2. P. 110-116. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.04.003.
15. **Jha B.N., Jha R.K., D. Kumari Jha, Jhad S.N.** Synthesis, visible absorption, photosensitisation and antimicrobial activity of some butadienochromophoric chain-substituted asymmetric cyanines. *Dyes and Pigments.* 1990. V. 13. N 2. P. 135-154. DOI: 10.1016/0143-7208(90)80028-N.
16. **Abd El-Ala R.M., Koraiem A.I.M.** Synthesis, absorption spectra studies and biological activity of some novel conjugated dyes. *J. Chin. Chem. Soc.* 2000. V. 47. P. 389-395. DOI: 10.1002/jctb.280360808.
17. **Abd El-Aala R.M., Younis M.** Synthesis and antimicrobial activity of certain novel monomethine cyanine dyes. *Dyes and Pigments.* 2004. V. 60. N 3. P. 205-214. DOI: 10.1016/S0143-7208(03)00131-1.
18. **Chang E., Congdon E.E., Honson N.S., Duff K.E., Kuret J.** Structure-activity relationship of cyanine tau aggregation inhibitors. *J. Med. Chem.* 2009. V. 52. N 11. P. 3539-3547. DOI: 10.1021/jm900116d.
19. **Мельников Н.Н.** Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия. 1987. 712 с.
20. **Сафонова Т.С.** Пути развития химии лекарственных веществ. М.: Знание. 1978. 64 с.
21. **Awad I.M.A.** Synthesis of some new azosulphonamides based on salicylic acid and thiosalicylic acid, and having antibacterial and antifungal activity. *Dyes and Pigments.* 1991. V. 17. N 2. P. 123-139. DOI: 10.1016/0143-7208(91)87026-J.
22. **Hafez A.A., Awad I.M.A.** Azo-dyes related to 5-sulphonylpiperidino-and/or morpholino-8-quinolinol. *Dyes and Pigments.* 1992. V. 20. N 3. P. 197-209. DOI: 10.1016/0143-7208(92)80045-O.
23. **Awad I.M.A.** Synthesis and application of novel sulpha drugs based on quinoxaline-2-one and/or quinoxaline-2-thione. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992. V. 53. N 3. P. 227-236.
24. DU PONT Pat. GB 442884, English. Azo compounds and their application and compositions containing the same. Publ. 17.02.1936.
25. **Carboni R.A.** Pat. US 2904544, United States. Polynuclear nitrogen containing compounds and process of making same. Publ. 15.09.1959.
26. **Shen Liu, Jiang Ma, Defeng Zhao** Synthesis and characterization of cationic monoazo dyes incorporating quaternary ammonium salts. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 75. N 2. P. 255-262. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.004.
27. **Bhat K.L., Mendel Trachtman, Bhat C.W.** N-hydroxymonomethoxy-4-aminoazobenzenes: a computational study. *Dyes and Pigments.* 2001. V. 48. N 3. P. 197-207. DOI: 10.1016/S0143-7208(00)00104-2.
28. **Bhat K.L., Mendel Trachtman, Bhat C.W.** Mutagenicity of aminoazobenzene dyes and related structures: a QSAR/QPAR
11. **El-Maghraby M.A., Khalafallah A.K., Hassan M.E., Soleiman H.A.** Synthesis and biological activity of pyrazolo[3,4-d]-8-amino-1-azaquinoline dimethine cyanine dyes. *J. Chin. Chem. Soc.* 1988. V. 35. N 1. P. 53-56. DOI: 10.1002/jccs.198800008.
12. **Shindy H.A., Koraiem A.I.M., Khalafallah A.K., Soleiman H.A.** New cyanine dyes from 4, 9-dioxopiperidino-[2,3-g]-1,2,3,4,6,7,8,9-octahydroquinolinoquinone. *Indian J. Chem.* 2001. 40B. P. 426-429.
13. **Koraiem A.I.M., Khalafallah A.K., Soleiman H.A.** Synthesis and spectral behaviour of some novel biheterocyclic metal complexes cyanine dyes. *Asw. Sc. Tech. Bull.* 2002. V. 21. P. 36-47.
14. **Shindy H.A., El-Maghraby M.A., Eissa F.M.** Synthesis, photosensitization and antimicrobial activity of certain oxadiazine cyanine dyes. *Dyes and Pigments.* 2006. V. 70. N 2. P. 110-116. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.04.003.
15. **Jha B.N., Jha R.K., D. Kumari Jha, Jhad S.N.** Synthesis, visible absorption, photosensitisation and antimicrobial activity of some butadienochromophoric chain-substituted asymmetric cyanines. *Dyes and Pigments.* 1990. V. 13. N 2. P. 135-154. DOI: 10.1016/0143-7208(90)80028-N.
16. **Abd El-Ala R.M., Koraiem A.I.M.** Synthesis, absorption spectra studies and biological activity of some novel conjugated dyes. *J. Chin. Chem. Soc.* 2000. V. 47. P. 389-395. DOI: 10.1002/jctb.280360808.
17. **Abd El-Aala R.M., Younis M.** Synthesis and antimicrobial activity of certain novel monomethine cyanine dyes. *Dyes and Pigments.* 2004. V. 60. N 3. P. 205-214. DOI: 10.1016/S0143-7208(03)00131-1.
18. **Chang E., Congdon E.E., Honson N.S., Duff K.E., Kuret J.** Structure-activity relationship of cyanine tau aggregation inhibitors. *J. Med. Chem.* 2009. V. 52. N 11. P. 3539-3547. DOI: 10.1021/jm900116d.
19. **Melnikov N.N.** Pesticides. Chemistry, technology and applications. М.: Khimiya. 1987. 712 p. (in Russian).
20. **Safonova T.S.** Ways of development of the chemistry of drugs. М.: Znanie. 1978. 64 p. (in Russian).
21. **Awad I.M.A.** Synthesis of some new azosulphonamides based on salicylic acid and thiosalicylic acid, and having antibacterial and antifungal activity. *Dyes and Pigments.* 1991. V. 17. N 2. P. 123-139. DOI: 10.1016/0143-7208(91)87026-J.
22. **Hafez A.A., Awad I.M.A.** Azo-dyes related to 5-sulphonylpiperidino-and/or morpholino-8-quinolinol. *Dyes and Pigments.* 1992. V. 20. N 3. P. 197-209. DOI: 10.1016/0143-7208(92)80045-O.
23. **Awad I.M.A.** Synthesis and application of novel sulpha drugs based on quinoxaline-2-one and/or quinoxaline-2-thione. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1992. V. 53. N 3. P. 227-236.
24. DU PONT Pat. GB 442884, English. Azo compounds and their application and compositions containing the same. Publ. 17.02.1936.
25. **Carboni R.A.** Pat. US 2904544, United States. Polynuclear nitrogen containing compounds and process of making same. Publ. 15.09.1959.
26. **Shen Liu, Jiang Ma, Defeng Zhao** Synthesis and characterization of cationic monoazo dyes incorporating quaternary ammonium salts. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 75. N 2. P. 255-262. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.004.
27. **Bhat K.L., Mendel Trachtman, Bhat C.W.** N-hydroxymonomethoxy-4-aminoazobenzenes: a computational study. *Dyes and Pigments.* 2001. V. 48. N 3. P. 197-207. DOI: 10.1016/S0143-7208(00)00104-2.
28. **Bhat K.L., Mendel Trachtman, Bhat C.W.** Mutagenicity of aminoazobenzene dyes and related structures: a QSAR/QPAR

- investigation. *Dyes and Pigments*. 2002. V. 55. N 1. P. 35–52. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00070-0.
29. Ушкаргов В.И., Кобраков К.И., Алафинов А.И., Шевелев С.А., Шахнес А.Х. Метилфлороглуцин – доступный полупродукт для синтеза азокрасителей. *Хим. технология*. 2006. Т. 8. С. 5-8.
  30. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Stankevich G.S., Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh. Methylphloroglucinol-based dyes for chemical fibres. *Fibre Chem*. 2006. V. 38. N 3. P. 188-190. DOI: 10.1007/s10692-006-0067-3.
  31. Алафинов А.И., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Дмитриева М.Б. Синтез новых азопроизводных метилфлороглуцина – потенциальных красителей и пигментов для текстильных материалов. *Бутлер. сообщ.* 2013. Т. 33. № 3. С. 93-99.
  32. Козлова С.Е. Исследования в области придания антимикробных свойств шерстяным материалам. Дис. ... к.х.н. М.: Московск. текстильн. ин-т. 1972. 311 с.
  33. Gorbatscheva I.N., Kozinda Z.J., Suvorova E.G., Tschertov V.A., Dvoskin S.I., Podgaevskaja T.A., Skvirenko A.B. Pat. DE 3009522, German. Antimikrobielle eigenschaften aufweisende azofarbstoffe. Publ. 25.09.1980.
  34. Pat. FR 2436161, France. Halogen-containing azo dyes. Publ. 11.04.1980.
  35. Грукова О.П., Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Шахнес А.Х., Шевелев А.С. Синтез азокрасителей на основе 2,4,6-тринитротолуола и 1,3,5-тринитробензола. *Хим. технология*. 2003. Т. 7. С. 12-13.
  36. Kobrakov K.I., Stankevich G.S., Neborako O.Yu., Grukova O.P. The search for effective new dyes for chemical fibres. *Fibre Chem*. 2005. V. 37. N 2. P. 84-88. DOI: 10.1007/s10692-005-0059-8.
  37. Somari Giri, Awadhesh Kumar Mishra. Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted 4-hydroxycoumarin derivatives. *J. Agric. Food Chem*. 1904. V. 32. N 4. P. 759-762. DOI: 10.1021/jf00124a014.
  38. Sudhir Kumar P., Ghosh G., Rout S.K., Paul D. Synthesis and antimicrobial evaluation of some novel 4-hydroxy coumarin derivatives bearing azo moiety. *Rasayan J. Chem*. 2013. V. 6. N 2. P.147-152.
  39. Sharma Pratibha, Pritmani Shreeya Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some novel 3-arylazo-7-hydroxy-4-methylcoumarins. *Indian J. Chem*. 1999. V. 38B. P. 1139-1142.
  40. Kryštof V., Cankař P., Fryšová I., Slouka J., Kontopidis G., Džubák P., Hajdúch M., Srovnal J., Azevedo Jr W.F., Orság M., Paprskářová M., Rolík J., Látr A., Fischer P.M., Strnad M. 4-Arylazo-3,5-diamino-1H-pyrazole CDK inhibitors: SAR study, crystal structure in complex with CDK2, selectivity, and cellular effects. *J. Med. Chem*. 2006. V. 49. N 22. P. 6500–6509. DOI: 10.1021/jm0605740.
  41. Helal M.H., Elgemeie G.H., Masoud D.M. Preparation and characterisation of novel methylsulfanylpyrazolopyrimidines as heterocyclic dyes from ketene dithioacetals. *Pigment & Resin Technology*. 2007. V. 36. N 5. P. 306-311. DOI: 10.1108/03699420710820423.
  42. Karci Fikret, Demircali Aykut Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. N 2. P. 288-297. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.02.007.
  43. Tsai Pi Chen, Wang Ing Jing A facile synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behavior. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. N 3. P. 578-584. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.03.022.
  44. Fathy N.M., El-Said M.K., El-Bazza Z.E., Faddah L.M. Behavior of 3,5-diaminopyrazoles towards activated double investigation. *Dyes and Pigments*. 2002. V. 55. N 1. P. 35–52. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00070-0.
  29. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Shevelev S.A., Shakhnes A.H. Methyl phloroglucinol - accessible intermediate for the synthesis of azo dyes. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2006. N 8. P. 5-8 (in Russian).
  30. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Stankevich G.S., Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh. Methylphloroglucinol-based dyes for chemical fibres. *Fibre Chem*. 2006. V. 38. N 3. P. 188-190. DOI: 10.1007/s10692-006-0067-3.
  31. Alafinov A.I., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., Dmitrieva M.B. Synthesis of new azoderivatives of methylphloroglucinol - potential dyes and pigments for textile materials. *Butlerov. soobshch*. 2013. V. 33. N 3. P. 93-99. (in Russian).
  32. Kozlova S.E. Research in the field of imparting antimicrobial properties to woolen materials. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: MTI. 1972. 311 p. (in Russian).
  33. Gorbatscheva I.N., Kozinda Z.J., Suvorova E.G., Tschertov V.A., Dvoskin S.I., Podgaevskaja T.A., Skvirenko A.B. Pat. DE 3009522, German. Antimikrobielle eigenschaften aufweisende azofarbstoffe. Publ. 25.09.1980.
  34. Pat. FR 2436161, France. Halogen-containing azo dyes. Publ. 11.04.1980.
  35. Grukova O.P., Kobrakov K.I., Stankevich G.S., Shakhnes A.H., Shevelev A.S. Synthesis of azo dyes based on 2,4,6-trinitrotoluene and 1,3,5-trinitrobenzene. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2003. N 7. P. 12-13 (in Russian).
  36. Kobrakov K.I., Stankevich G.S., Neborako O.Yu., Grukova O.P. The search for effective new dyes for chemical fibres. *Fibre Chem*. 2005. V. 37. N 2. P. 84-88. DOI: 10.1007/s10692-005-0059-8.
  37. Somari Giri, Awadhesh Kumar Mishra. Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted 4-hydroxycoumarin derivatives. *J. Agric. Food Chem*. 1904. V. 32. N 4. P. 759-762. DOI: 10.1021/jf00124a014.
  38. Sudhir Kumar P., Ghosh G., Rout S.K., Paul D. Synthesis and antimicrobial evaluation of some novel 4-hydroxy coumarin derivatives bearing azo moiety. *Rasayan J. Chem*. 2013. V. 6. N 2. P.147-152.
  39. Sharma Pratibha, Pritmani Shreeya Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some novel 3-arylazo-7-hydroxy-4-methylcoumarins. *Indian J. Chem*. 1999. V. 38B. P. 1139-1142.
  40. Kryštof V., Cankař P., Fryšová I., Slouka J., Kontopidis G., Džubák P., Hajdúch M., Srovnal J., Azevedo Jr W.F., Orság M., Paprskářová M., Rolík J., Látr A., Fischer P.M., Strnad M. 4-Arylazo-3,5-diamino-1H-pyrazole CDK inhibitors: SAR study, crystal structure in complex with CDK2, selectivity, and cellular effects. *J. Med. Chem*. 2006. V. 49. N 22. P. 6500–6509. DOI: 10.1021/jm0605740.
  41. Helal M.H., Elgemeie G.H., Masoud D.M. Preparation and characterisation of novel methylsulfanylpyrazolopyrimidines as heterocyclic dyes from ketene dithioacetals. *Pigment & Resin Technology*. 2007. V. 36. N 5. P. 306-311. DOI: 10.1108/03699420710820423.
  42. Karci Fikret, Demircali Aykut Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. N 2. P. 288-297. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.02.007.
  43. Tsai Pi Chen, Wang Ing Jing A facile synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behavior. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. N 3. P. 578-584. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.03.022.
  44. Fathy N.M., El-Said M.K., El-Bazza Z.E., Faddah L.M. Behavior of 3,5-diaminopyrazoles towards activated double

- bond systems: novel synthesis of pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. *Egyptian J. Pharm. Sci.* 1992. V. 33. P. 1-9.
45. **Hassan Alaa A., Ibrahim Yusria R., Mohamed Nasr K., Mourad Aboul-Fetouh E.** Reaction of tetracyanoethylene with arylazoaminopyrazoles via charge-transfer complexation. *J. fuer Praktische Chemie (Leipzig)*. 1990. V. 332. N 6. P. 1049-1053.
  46. **Elnagdi Mohamed Hilmy, Kandeel Ezzat Mohamed, Zayed Ezzat Mohamed, Kandil Zaghloul Elshahat** Pyrimidine derivatives and related compounds VI. A novel synthesis of 3,5-diacetamidopyrazole and of 2-aminopyrazolo [1,5- $\alpha$ ] pyrimidines. *J. Heterocyc. Chem.* 1977. V. 14. N 1. P. 155-157. DOI: 10.1002/jhet.5570140132.
  47. **Fikret Karci, Nesrin Sëener, Mustafa Yamaз, Izzet Sëener, Aykut Demirzalı** The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes. *Dyes and Pigments*. 2009. V. 80. N 1. P. 47–52. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.05.001.
  48. **Amin S.A., Abdou L.A., Kamel H.** Relation between the rotproofing properties and chemical structure of some reactive compounds and their chromophoric derivatives. *Textile res. j.* 1974. V. 44. N 8. P. 568-573.
  49. **Тошходжаев Н.А., Кобраков К.И., Швехгеймер Г.А., Балабанова Л.В.** Синтез и некоторые свойства красителей на основе 6-замещенных 2,3,5-трихлорпиридина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1993. Т. 36. Вып. 3. С. 97-101.
  50. **Kobracov K.I., Kondratkov V.T., Stankevich G.S., Dmitrieva M.B.** Protection of textile materials made of different types of fibres from biodeterioration with special dyes. *Fibre Chem.* 1999. V. 31. N 4. P. 291-294. DOI: 10.1007/BF02358335.
  51. **Sun Yuyu** Pat. US 20090074821, United States. Colorants based n-halamines compositions and method of making and using. Publ. 19.03.2009.
  52. **Sun Yuyu, Luo Jie** Pat. WO 2009039180, English. Colorants based n-halamines compositions and method of making and using. Publ. 26.03.2009.
  53. **Рыбина И.И.** Синтез и исследование свойств производных 3,5-дихлорпирид-2-илгидразина. Дис. ... к.х.н. М.: Моск. гос. текстильн. ун-т. 2001. 158 с.
  54. **Бочарникова В.А., Павлов И.В., Станкевич Г.С., Кобраков К.И., Богза С.Л., Дмитриева М.Б.** Пиразолсодержащие красители: синтез, особенности строения и свойства. Тез. докл. Четвертого конгресса химиков-текстильщиков и колористов. М.: МТИ. 2002. С. 43-44.
  55. **Rizk H.F., Ibrahim S.A., El-Borai M.A.** Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes and Pigments*. 2015. V. 112. P. 86–92. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.06.026.
  56. **Феоктистов М.К., Станкевич Г.С., Кобраков К.И., Дмитриева М.Б., Бродский И.И., Бегунов Р.С.** Синтез и исследование свойства азокрасителей, содержащих биофорные группы. *Изв. вузов. Технология текст. пром-ти*. 2007. № 3. С. 65-67.
  57. **Kobracov K.I., Feoktistov M.K., Stankevich G.S., Zvolinskii V.I., Bormasheva K.M., Moiseev I.K., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Yakovleva O.Yu.** New pyrazole-containing azo dyes for polycapraamide: synthesis and properties. *Fibre Chem.* 2009. V. 41. N 2. P 73-79. DOI: 10.1007/s10692-009-9150-x.
  45. **Hassan Alaa A., Ibrahim Yusria R., Mohamed Nasr K., Mourad Aboul-Fetouh E.** Reaction of tetracyanoethylene with arylazoaminopyrazoles via charge-transfer complexation. *J. fuer Praktische Chemie (Leipzig)*. 1990. V. 332. N 6. P. 1049-1053.
  46. **Elnagdi Mohamed Hilmy, Kandeel Ezzat Mohamed, Zayed Ezzat Mohamed, Kandil Zaghloul Elshahat** Pyrimidine derivatives and related compounds VI. A novel synthesis of 3,5-diacetamidopyrazole and of 2-aminopyrazolo [1,5- $\alpha$ ] pyrimidines. *J. Heterocyc. Chem.* 1977. V. 14. N 1. P. 155-157. DOI: 10.1002/jhet.5570140132.
  47. **Fikret Karci, Nesrin Sëener, Mustafa Yamaз, Izzet Sëener, Aykut Demirzalı** The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes. *Dyes and Pigments*. 2009. V. 80. N 1. P. 47–52. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.05.001.
  48. **Amin S.A., Abdou L.A., Kamel H.** Relation between the rotproofing properties and chemical structure of some reactive compounds and their chromophoric derivatives. *Textile res. j.* 1974. V. 44. N 8. P. 568-573.
  49. **Toshkhodzhaev N.A., Kobracov K.I., Shvehkgeiymer G.A., Balabanova L.V.** Synthesis and properties of some dyes based on 6-substituted 2,3,5-trichloropyridine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1993. V. 36. N 3. P. 97-101 (in Russian).
  50. **Kobracov K.I., Kondratkov V.T., Stankevich G.S., Dmitrieva M.B.** Protection of textile materials made of different types of fibres from biodeterioration with special dyes. *Fibre Chem.* 1999. V. 31. N 4. P. 291-294. DOI: 10.1007/BF02358335.
  51. **Sun Yuyu** Pat. US 20090074821, United States. Colorants based n-halamines compositions and method of making and using. Publ. 19.03.2009.
  52. **Sun Yuyu, Luo Jie** Pat. WO 2009039180, English. Colorants based n-halamines compositions and method of making and using. Publ. 26.03.2009.
  53. **Rybina I.I.** Synthesis and study of properties of derivatives of 3,5-dichloropyridyl-2-hydrazine. Candidate dissertation for chemical sciences. Moscow. MSTU. 2001. 158 p. (in Russian).
  54. **Bocharnikova V.A., Pavlov I.V., Stankevich G.S., Kobracov K.I., Bogza S.L., Dmitrieva M.B.** Pyrazole-containing dyes: synthesis, features of structure and properties. Presentations of Fourth Congress of chemists-textile-workers and colourers. М.: МТИ. 2002. P. 43-44 (in Russian).
  55. **Rizk H.F., Ibrahim S.A., El-Borai M.A.** Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes and Pigments*. 2015. V. 112. P. 86–92. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.06.026.
  56. **Feoktistov M.K., Stankevich G.S., Kobracov K.I., Dmitrieva M.B., Brodsky I.I., Begunov R.S.** Synthesis and study of properties of azo dyes containing biophore groups. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Text. Indus.* 2007. N 3. P. 65-67 (in Russian).
  57. **Kobracov K.I., Feoktistov M.K., Stankevich G.S., Zvolinskii V.I., Bormasheva K.M., Moiseev I.K., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Yakovleva O.Yu.** New pyrazole-containing azo dyes for polycapraamide: synthesis and properties. *Fibre Chem.* 2009. V. 41. N 2. P 73-79. DOI: 10.1007/s10692-009-9150-x.

58. **Shvekhgeimer M.-G. A., Kondrashova N.N.** Synthesis of azo compounds containing the nucleus of 4-quinolinecarboxylic acid. *Doklady Chemistry*. 2003. V. 391. N 1. P. 181-184. DOI: 10.1023/A:1024790613111.
59. **Кузнецов Д.Н., Агапов Г.А., Глотова М.О., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Алексанян К.Г., Дмитриева М.Б.** Проектирование, синтез и свойства новых фунгицидных азокрасителей для поликапроамида. *Бутлер. сообщ.* 2012. Т. 30. № 4. С. 44-50.
60. **Розова З.С.** Водоупорно-гнилостная пропитка крашением. *Текстильная пром-ть*. 1941. Т. 1. С. 20-21.
61. **Самсонова С.А.** Заместители в противогнилостной пропитке. *Текстильная пром-ть*. 1943. Т. 3. С. 15-17.
62. **Мальцева Т.А.** Разработка методов получения модифицированных целлюлозных волокон и тканей, обладающих антимикробными свойствами. Дис. ... к.х.н. М.: Московский текстильный институт. 1965. 286 с.
63. **Козинда З.Ю.** Исследование в области модификации белковых волокон. Дис. ... к.х.н. М.: Московский текстильный институт. 1965. 170 с.
64. **Хазанов Г.И.** Усовершенствование технологии отделки технических сукон, используемых в прессовой части бумагоделательных машин. Дис. ... к.х.н. М.: Московский текстильный институт. 1987. 189 с.
65. **Дайсон Г., Мей П.** Химия синтетических лекарственных средств. М.: Мир. 1964. 289 с.
66. **Toyoshima Satoru, Watanabe Masayasu, Yamada Masayuki** Pat. JP 2005009065, Japanese. Bactericidal/antibacterial textile product and method for manufacturing the same. Publ. 13. 01.2005.
67. **Balabanova M., Popova L., Tchipeva R.** Dyes in dermatology. *Disease-A-Month*. 2004. V. 50. N 6. P. 270-279.
68. **Orosa G., Cserharti T.** Use of principal component analysis and a spectral mapping technique for the evaluation of the antifungal activity of anthracene-based synthetic dyes. *SAR and QSAR in Environmental Research*. 2009. V. 20. P. 379-391.
69. **Browning C.H., Gilmour W.** Proceedings of the pathological society of Great Britain and Ireland. *J. Pathol. Bacteriol.* 1913. V. 18. N 1. P. 114-148.
70. **Венкатараман К.** Химия синтетических красителей. Т. 4. Л.: Химия. 1975. 488 с.
71. **Sabnis R.W.** Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial applications. New York: Wiley. 2010. 521 p.
72. **Крылов Ю.Ф., Бобырев В.М.** Фармакология. М.: ВУНМЦ МЗ РФ. 1999. 352 с.
73. **Khomyakov K.P., Virnik A.D., Rogovin Z.A.** The prolongation of the action of pharmaceutical preparations by mixing or combining them with polymers. *Russ. Chem. Rev.* 1964. 33 (9). P. 462-467. DOI: 10.1070/RC1964v033n09ABEH001468.
74. **Снежко Д.Л., Вирник А.Д., Пестерева Г.Д., Роговин З.А.** Исследование влияния типа связи между антимикробным препаратом и макромолекулой модифицированной целлюлозы на антимикробные свойства ткани. *Изв. вузов. Технология текстил. пром-ти*. 1968. № 6. С. 92-95.
75. **Беликов В.Г.** Учебное пособие по фармацевтической химии. М.: Медицина. 1979. 328 с.
76. **Wainwright M.** Phenothiazinium photosensitisers: V. Photobactericidal activities of chromophore-methylated phenothiazinium salts. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 73. N 1. P. 7-12. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.001.
77. **Gorman S.A., Bell A.L., Roberts J.G.D., Brown S.B.** The synthesis and properties of unsymmetrical 3,7-diaminophenothiazin-5-ium iodide salts: Potential photosensitisers for photodynamic therapy. *Dyes and Pigments*. 2006. V. 71. N 3. P. 153-160. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.06.011.
58. **Shvekhgeimer M.-G. A., Kondrashova N.N.** Synthesis of azo compounds containing the nucleus of 4-quinolinecarboxylic acid. *Doklady Chemistry*. 2003. V. 391. N 1. P. 181-184. DOI: 10.1023/A:1024790613111.
59. **Kuznetsov D.N., Agapov G.A., Glotova M.O., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I., Alexanyan K.G., Dmitrieva M.B.** Design, synthesis and properties of new fungicides azo dyes for polycaproamide. *Butlerov. soobshch.* 2012. V. 30. N 4. P. 44-50.
60. **Rozova Z.S.** Waterproof-putrid impregnation dyeing. *Text. Indus.* 1941. V. 1. P. 20-21 (in Russian).
61. **Samsona S.A.** The substituents for the antiseptic impregnation. *Text. Indus.* 1943. V. 3. P. 15-17 (in Russian).
62. **Maltseva T.A.** Development of methods for the preparation of modified cellulosic fibers and fabrics that have antimicrobial properties. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: MTI. 1965. 286 p. (in Russian).
63. **Kozinda Z.Yu.** Research on modification of the protein fibers. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: MTI. 1965. 170 p. (in Russian).
64. **Khazanov G.I.** Improving finishing technology of technical felts using in the press section of a paper machine. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: MTI. 1987. 189 p. (in Russian).
65. **Dyson G., Mei P.** Chemical synthetic drugs. M.: Mir. 1964. 289 p. (in Russian).
66. **Toyoshima Satoru, Watanabe Masayasu, Yamada Masayuki** Pat. JP 2005009065, Japanese. Bactericidal/antibacterial textile product and method for manufacturing the same. Publ. 13. 01.2005.
67. **Balabanova M., Popova L., Tchipeva R.** Dyes in dermatology. *Disease-A-Month*. 2004. V. 50. N 6. P. 270-279.
68. **Orosa G., Cserharti T.** Use of principal component analysis and a spectral mapping technique for the evaluation of the antifungal activity of anthracene-based synthetic dyes. *SAR and QSAR in Environmental Research*. 2009. V. 20. P. 379-391.
69. **Browning C.H., Gilmour W.** Proceedings of the pathological society of Great Britain and Ireland. *J. Pathol. Bacteriol.* 1913. V. 18. N 1. P. 114-148.
70. **Venkataraman K.** The Chemistry of synthetic dyes. V. 4. L.: Khimiya. 1975. 488 p. (in Russian).
71. **Sabnis R.W.** Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial applications. New York: Wiley. 2010. 521 p.
72. **Krylov Yu.F., Bobyrev V.M.** Pharmacology. M.: VUNMTS. 1999. 352 p. (in Russian).
73. **Khomyakov K.P., Virnik A.D., Rogovin Z.A.** The prolongation of the action of pharmaceutical preparations by mixing or combining them with polymers. *Russ. Chem. Rev.* 1964. 33 (9). P. 462-467. DOI: 10.1070/RC1964v033n09ABEH001468.
74. **Snezhko D.L., Virnik A.D., Pestereva G.D., Rogovin Z.A.** Investigation of the effect of bond type between antimicrobial agents and modified cellulose macromolecule on the antimicrobial properties of fabric. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Text. Indus.* 1968. N 6. P. 92-95 (in Russian).
75. **Belikov V.G.** Tutorial pharmaceutical chemistry. M.: Meditsyna. 1979. 328 p. (in Russian).
76. **Wainwright M.** Phenothiazinium photosensitisers: V. Photobactericidal activities of chromophore-methylated phenothiazinium salts. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 73. N 1. P. 7-12. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.001.
77. **Gorman S.A., Bell A.L., Roberts J.G.D., Brown S.B.** The synthesis and properties of unsymmetrical 3,7-diaminophenothiazin-5-ium iodide salts: Potential photosensitisers for photodynamic therapy. *Dyes and Pigments*. 2006. V. 71. N 3 P. 153-160. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.06.011.

78. **Hanna M.A., Girges M.M., Gawinecki R.** Cationic azo-methine disperse dyes: Synthesis, antifungal activity and tinctorial properties of N-arylideneamino p-substituted pyridinium salts as possible dyes for synthetic fibres. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1991. V. 52. N 4. P. 559-570. DOI: 10.1002/jctb.280520413.
79. **Rongchun Li, Zhanyong Guo, Pingan Jiang.** Synthesis, characterization, and antifungal activity of novel quaternary chitosan derivatives. *Carbohydrate Research.* 2010. V. 345. N 13. P. 1896-1900. DOI: 10.1016/j.carres.2010.05.029.
80. **Gilbert Ian, Sellarajah Shane** Pat. WO 2005085189A2, English. Compounds. Publ. 15.09.2005.
81. **Minghua Ma, Yuyu Sun, Gang Sun** Antimicrobial cationic dyes: part 1: synthesis and characterization. *Dyes and Pigments.* 2003. V. 58. N 1. P. 27-35. DOI: 10.1016/S0143-7208(03)00025-1.
82. **Minghua Ma, Gang Sun** Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics. *Dyes and Pigments.* 2005. V. 66. N 1. P. 33-41. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.09.001.
83. **Randall D.I.** Pat. US 2619492, United States. Soluble onium salts of halogenmethylated dibenzanthronyls. Publ. 25.11.1952.
84. **Elton Cole John** Pat. US 2061186, United States. Fluorine containing vat dyes. Publ. 06.12.1933.
85. **Spesia M.B., Durantini E.N.** Synthesis and antibacterial photosensitizing properties of a novel tricationic subphthalocyanine derivative. *Dyes and Pigments.* 2008. V. 77. N 1. P. 229-237. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.05.008.
86. **Fasiulla M.H., Moinuddin Khan, Harish M.N.K., Keshavayya J., K.R. Venugopala Reddy** Venugopala Reddy Synthesis, spectral, magnetic and antifungal studies on symmetrically substituted metal(II)octaiminophthalocyanine pigments. *Dyes and Pigments.* 2008. V. 76. N 2. P. 557-563. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.11.007.
87. **Moinuddin Khan, Fasiulla M.H., Keshavayya J., Venugopala Reddy K.R.** Synthesis, structural investigations and biological studies on symmetrically substituted 3,3',3",3'''-tetra-methoxyphenylimino phthalocyanine complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N 1 P. 68-77. DOI: 10.1134/S0036023608010117.
88. **Moinuddin Khan M.H., Venugopala Reddy K.R., Keshavayya J., Fasiulla M.H., Raghavendra S.** Synthesis, characterizations and biological studies of symmetrically substituted 2, 9, 16, 23-tetra-hydroxyphenylimino phthalocyanine complexes. *Green Chemistry Letters and Reviews.* 2009. V. 2. N 2. P. 77-85. DOI: 10.1080/17518250903042414.
78. **Hanna M.A., Girges M.M., Gawinecki R.** Cationic azo-methine disperse dyes: Synthesis, antifungal activity and tinctorial properties of N-arylideneamino p-substituted pyridinium salts as possible dyes for synthetic fibres. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1991. V. 52. N 4. P. 559-570. DOI: 10.1002/jctb.280520413.
79. **Rongchun Li, Zhanyong Guo, Pingan Jiang.** Synthesis, characterization, and antifungal activity of novel quaternary chitosan derivatives. *Carbohydrate Research.* 2010. V. 345. N 13. P. 1896-1900. DOI: 10.1016/j.carres.2010.05.029.
80. **Gilbert Ian, Sellarajah Shane** Pat. WO 2005085189A2, English. Compounds. Publ. 15.09.2005.
81. **Minghua Ma, Yuyu Sun, Gang Sun** Antimicrobial cationic dyes: part 1: synthesis and characterization. *Dyes and Pigments.* 2003. V. 58. N 1. P. 27-35. DOI: 10.1016/S0143-7208(03)00025-1.
82. **Minghua Ma, Gang Sun** Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics. *Dyes and Pigments.* 2005. V. 66. N 1. P. 33-41. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.09.001.
83. **Randall D.I.** Pat. US 2619492, United States. Soluble onium salts of halogenmethylated dibenzanthronyls. Publ. 25.11.1952.
84. **Elton Cole John** Pat. US 2061186, United States. Fluorine containing vat dyes. Publ. 06.12.1933.
85. **Spesia M.B., Durantini E.N.** Synthesis and antibacterial photosensitizing properties of a novel tricationic subphthalocyanine derivative. *Dyes and Pigments.* 2008. V. 77. N 1. P. 229-237. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.05.008.
86. **Fasiulla M.H., Moinuddin Khan, Harish M.N.K., Keshavayya J., Venugopala Reddy K.R.** Venugopala Reddy Synthesis, spectral, magnetic and antifungal studies on symmetrically substituted metal(II)octaiminophthalocyanine pigments. *Dyes and Pigments.* 2008. V. 76. N 2. P. 557-563. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.11.007.
87. **Moinuddin Khan, Fasiulla M.H., Keshavayya J., Venugopala Reddy K.R.** Synthesis, structural investigations and biological studies on symmetrically substituted 3,3',3",3'''-tetra-methoxyphenylimino phthalocyanine complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N 1 P. 68-77. DOI: 10.1134/S0036023608010117.
88. **Moinuddin Khan M.H., Venugopala Reddy K.R., Keshavayya J., Fasiulla M.H., Raghavendra S.** Synthesis, characterizations and biological studies of symmetrically substituted 2, 9, 16, 23-tetra-hydroxyphenylimino phthalocyanine complexes. *Green Chemistry Letters and Reviews.* 2009. V. 2. N 2. P. 77-85. DOI: 10.1080/17518250903042414.

Поступила в редакцию 08.08.2016  
Принята к опубликованию 22.11.2016

Received 08.08.2016  
Accepted 22.11.2016

DOI: 10.6060/tcct.2017601.5459

**Для цитирования:**

Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В., Кузнецова Н.Ю., Абдуллина Д.Ф. Исследование электрохимического интеркалирования графита в растворах  $\text{HNO}_3$  методом хроновольтамперометрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 34–39.

**For citation:**

Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Yakovleva E.V., Kuznetsova N.Yu., Abdullina D.F. Study of electrochemical intercalation of graphite in solutions of  $\text{HNO}_3$  with method of chronovoltamperometry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 34–39.

УДК: 546.26-162:628.16:541.183.12

**А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, Е.В. Яковлева, Н.Ю. Кузнецова, Д.Ф. Абдуллина**

Андрей Васильевич Яковлев (✉)

Кафедра естественные и математические науки, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Саратовская область, Российская Федерация 413100

E-mail: aw\_71@mail.ru (✉)

Александр Иванович Финаенов, Наталия Юрьевна Кузнецова

Кафедра химические технологии, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Саратовская область, Российская Федерация 413100

E-mail: carbon@techn.sstu.ru, kuz.net.sovanata@yandex.ru

Елена Владимировна Яковлева

Кафедра ботаники, химии и экологии, Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, Театральная пл., 1, Саратов, Российская Федерация, 410012

E-mail: elenayakovleva@list.ru

Дина Филарисовна Абдуллина

Кафедра гуманитарных наук и физвоспитания, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Саратовская область, Российская Федерация 413100

E-mail: di13-88@mail.ru

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В РАСТВОРАХ $\text{HNO}_3$ МЕТОДОМ ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

*Исследованы физико-химические свойства суспензий графит-азотная кислота, подобраны соотношения компонентов в суспензии, обеспечивающие возможность их анодного окисления с образованием соединений внедрения графита. Определены значения электропроводности суспензий графит – азотная кислота с различным соотношением твердой и жидкой фаз. Максимальные значения электропроводности суспензий достигаются при массовом соотношении графит :  $\text{HNO}_3 \approx 1:0,66$ . Разработана конструкция электрохимической ячейки для проведения хроновольтамперометрических измерений на суспензионном графитовом электроде. Исследованы природа и кинетика электродных процессов на дисперсных графитовых электродах в 60% азотной кислоте. Показано, что*

*при анодной поляризации дисперсного графитового электрода протекает комплекс анодных процессов: окисление поверхностных функциональных групп, образование соединений внедрения и выделение кислорода. Наибольшая электрохимическая обратимость анодных процессов на суспензиях графит- $\text{HNO}_3$  отмечается при  $E_{\text{rev}} < 1,2 \text{ В}$ , скорости реакций образования соединений внедрения графита и реакций с участием поверхностных функциональных групп на суспензионном электроде возрастают в диапазоне потенциалов 1,2-1,7 В, причем увеличение тока, главным образом, вызвано электрохимически обратимым процессом интеркалирования, так как на обратном цикле в катодной области также регистрируется рост тока, обусловленный реакцией деинтеркалирования. Электрохимическое окисление дисперсного графитового электрода в  $\text{HNO}_3$  следует вести в интервале потенциалов от 1,2 В до 2,1 В, что обеспечит образование соединений внедрения графита с максимальной скоростью и наименьшими энергозатратами.*

**Ключевые слова:** соединения внедрения графита, хроновольтамперометрия, нитрат графита, электрохимическое интеркалирование, суспензионный электрод

UDC 546.26-162:628.16:541.183.12

**A.V. Yakovlev, A.I. Finaenov, E.V. Yakovleva, N.Yu. Kuznetsova, D.F. Abdullina**

Andrey V. Yakovlev (✉)

Department of Natural and Mathematical Sciences. Engels Technological Institute (branch) of Yuri Gagarin State Technical University, Svobody sq, 17, Engels, Saratov region, 413100, Russia

E-mail: aw\_71@mail.ru (✉)

Alexander I. Finaenov, Natalia Yu. Kuznetsova

Department of Chemical Engineering, Engels Technological Institute (branch) of Yuri Gagarin State Technical University, Svobody sq, 17, Engels, Saratov region, 413100, Russia

E-mail: carbon@techn.sstu.ru

Elena V. Yakovleva

Department of Botany, Chemistry and Ecology, Saratov State Vavilov Agrarian University, Teatralnaya sq. 1, Saratov, 410012, Russia

E-mail: elenayakovleva@list.ru, kuz.net.sovanata@yandex.ru

Dina F. Abdullina

Department of Humanities and Physical education, Engels Technological Institute (branch) of Yuri Gagarin State Technical University, Svobody sq, 17, Engels, Saratov region, 413100, Russia

E-mail: di13-88@mail.ru

#### **STUDY OF ELECTROCHEMICAL INTERCALATION OF GRAPHITE IN SOLUTIONS OF $\text{HNO}_3$ WITH METHOD OF CHRONOVOLTAMPEROMETRY**

*The physico-chemical properties of suspensions of graphite-nitric acid were studied. The ratios of the components in suspension providing the possibility of their anodic oxidation with the formation of compounds of the implementation of graphite were determined. The values of electrical conductivity of suspensions of graphite-nitric acid with different ratio of the solid and liquid phases were determined. The maximum value of the electrical conductivity of suspensions is achieved at the mass ratio of graphite to  $\text{HNO}_3 \approx 1:0.66$ . The design of the electrochemical cell for carrying out chronovoltamperometric measurements on a suspension graphite electrode was developed. The nature and kinetics of electrode processes on dispersed graphite electrodes in 60% nitric acid were studied. It is shown that under anodic polarization of dispersion graphite electrode the*



*complex of anodic processes occurs: the oxidation of surface of functional groups, the formation of compounds of implementation and evolution of oxygen. Maximum electrochemical reversibility of the anodic processes on the suspensions of graphite-HNO<sub>3</sub> observed at E<sub>rev</sub> < 1.2 V, the rate of reactions of formation of compounds of the introduction of graphite and reactions involving surface functional groups on the electrode slurry increases in the range of potentials of 1.2-1.7 V. At that, the current is increase mainly causes by electrochemically reversible process of intercalation, since at the reverse cycle in the cathode area also recorded the growth of the current due to the reaction of deintercalation. An electrochemical oxidation of dispersed graphite electrode in HNO<sub>3</sub> should be in the range of potentials from 1.2 V to 2.1 V, which will provide formation of compounds of introduction of graphite with the maximum rate and minimum power input.*

**Key words:** graphite implementation compound, chronovoltamperometry, graphite nitrate, electrochemical intercalation, suspension electrode

## INTRODUCTION

Identifying of the nature of the cathodic and anodic reactions in solutions of HNO<sub>3</sub> is a necessary step in the development of electrochemical technologies of the synthesis of compounds of implementing of graphite (CIG). The threshold concentration of the nitric acid with sufficient potential for spontaneous intercalation in graphite oxidation (0.995 V) is ~75% [1,2]. It is known that the formation of nitrate graphite of the highest levels is possible during anodic intercalation of graphite in 60% or more concentrated HNO<sub>3</sub> [1-3]. During the electrochemical oxidation, CIG are formed in solutions of HNO<sub>3</sub> and with smaller concentration to 20% [2]. However, the mechanism of electrochemical intercalation of graphite and the nature of anode processes at disperse carbon materials are not fully understood until the present. The electrochemical behavior of graphite electrodes in concentrated nitric acid solutions described only sporadically in the literature [4-8], and the bulk of information obtained by using of pyrolytic graphite. To obtain preliminary data with the aim of developing methods of electrochemical synthesis of protecting thermal expanding graphite compounds in nitrate electrolytes the potentiometric and chronovoltammetric measurements on dispersed graphite electrodes were carried out. The physico-chemical properties of suspensions of graphite-HNO<sub>3</sub> were studied, the ratio of the components in suspension providing the possibility of their anodic oxidation with the formation of compounds of the implementation of graphite was selected.

## THE METHOD OF THE EXPERIMENT

The studies performed with dispersed graphite powders of Chinese origin (standard GB/T 3518-95), ash content is 0.2%, particle size – 250÷300 μm. The study of graphite electrodes was carried out without prior surface preparation. To obtain suspensions of

graphite-HNO<sub>3</sub>, particulate graphite powder with a certain mass placed into a glass container and mixed with the necessary amount of acid of appropriate concentration. The obtained suspension was mixed for a uniform distribution of components and aged under static conditions. The 60% nitric acid solution of brand KHCH (TU 701-89E) was used as the electrolyte. All electrochemical studies were carried out using a potentiostat P-5848, the registration of potential in time was carried out with a digital DC voltmeter SCH-1413 with a limit of permissible error of ±0.05+0.02·(10/x-1)%, where x – is the reading, V. Concurrently with the potential in time recorded self-recording potentiometer KSP-4 with the basic reduced error of reading of 0.5%. Under chronovoltamperometric measurements the sweep rate of potential was 10÷20 mV/s. The reference electrode served as silver chloride electrode brand EWLa-1. The electrical conductivity of graphite powders and suspensions were measured in a glass cell with two flat vertical platinum electrodes with a working area of 1 cm<sup>2</sup> and interelectrode distance of 1.5 cm.

After the graphite powder or graphite-HNO<sub>3</sub> suspension was load into the cell, a constant current from 2.2 to 15 mA with the registration of the ohmic voltage drop in the cell was passed. The voltage drop in the cell did not reach settings that allow the flow of the faraday reactions. This was confirmed by a rectilinear course of the dependency of voltage variation on the cell under the current. The injection of acid into suspension was carried out by microdonation with a precision of 0.02 ml.

In the current range, where the Ohm law for a site of a circuit was remain, a specific conductivity were calculated using the formula:

$$\chi = \frac{I \cdot l}{U \cdot S}, \quad (1)$$

where  $\chi$  – specific conductivity, Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>;  $I$  – DC

current, A;  $U$  – voltage, V;  $S$  – area of electrode,  $\text{cm}^2$ ;  $l$  – the distance between the electrodes, cm.

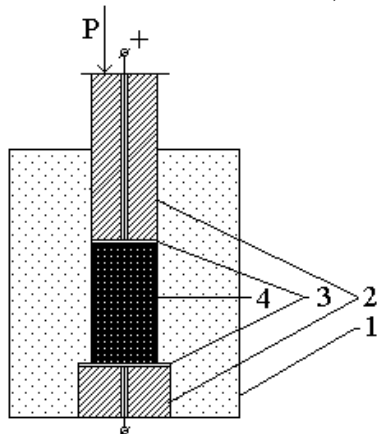


Fig. 1. Scheme of the cell for measuring conductivity and volume of the graphite powders. 1 – glass body; 2 – steel punches; 3 – platinum electrodes; 4 – graphite powder

Рис. 1. Схема ячейки для измерения электропроводности и объема порошков графита. 1 – корпус из стекла; 2 – стальные пуансоны; 3 – платиновые токоотводы; 4 – порошок графита

Electrochemical measurements were carried out in a small electrochemical cell made of glass with two flat vertical platinum electrodes (Fig. 2), the cathode was sealed in separator material (polypropylene filtrate(CN 5636)).

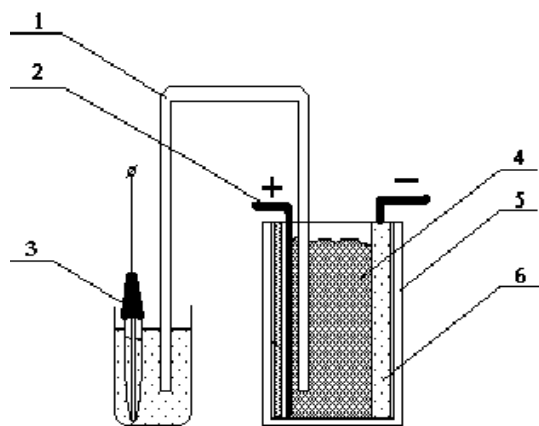


Fig. 2. Electrochemical cell for the synthesis of graphite nitrate suspensions: 1 – electrolyte; 2 – platinum current collector of the anode; 3 – silver-chloride reference electrode; 4 – suspension of graphite- $\text{HNO}_3$ ; 5 – the body of the cell from organic glass; 6 – titanium cathode for a diaphragm case

Рис. 2. Электрохимическая ячейка для синтеза нитрата графита из суспензий: 1 – электролитический ключ; 2 – платиновый токоотвод анода; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – суспензия графит- $\text{HNO}_3$ ; 5 – корпус ячейки из оргстекла; 6 – титановый катод в диафрагменном чехле

The study of the electrochemical behavior of dispersed graphite is associated with the solution of the question of the formation of the electrode having

electronic conductivity and uniform distribution of the electrolyte in their volume. In comparison with compact graphite electrodes, the use of carbon powders requires a study of the properties of the graphite-acid suspension, as the ratio of the components in suspension and the degree of pressing to collection will determine the kinetics of electrode processes.

For the process of anodic intercalation all particles of the dispersed graphite needs to be in contact with each other providing the electronic conductivity. It is obvious that only pasty mixtures with a predominant solid phase will have electronic conductivity. At the same time, during anodic oxidation of graphite-acid suspensions with the aim of obtaining compounds of introduction of graphite according to the reaction:

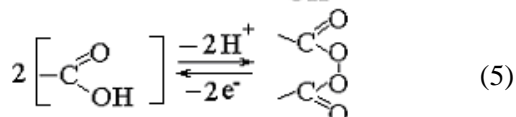
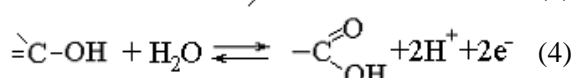
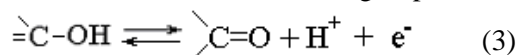
$$24nC + 3\text{HNO}_3 = \text{C}_{24n}^+ \cdot \text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + e^- \quad (2)$$

( $n$  – the number of stages of CIG), it is necessary enough acid in the mixture for maximally possible filling of the graphite matrix with intercalation.

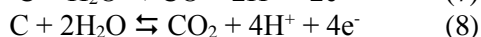
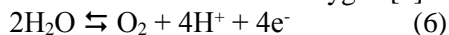
As the electrochemical oxidation of graphite in solutions with water content of more than 20% produces nitrate graphite of the 2nd and higher level [7], the mass ratio of graphite and  $\text{HNO}_3$  in the suspension, calculated according to reaction (2) must be not less than 1:0.33. The excess of liquid phase will lead to the stratification of the suspension and loss of electronic contact between the graphite grains, and the lack of it will lead to uneven distribution of components and the formation of electrolytically unbound particles of graphite, which will lead to the exclusion of such sites from the electrochemical process. Under the wetting of graphite powder by acid regardless of its concentration, the volume of suspension is almost constant until the achieving the mass ratio of graphite :  $\text{HNO}_3 = 1:0.5$ . Then, under the increasing of the volume of liquid phase the volume of suspension decreases accompanied by a sharp increase in its density. This is due to the filling the voids with acid in the volume of graphite powder, which promotes the agglomeration of the graphite grains and the formation of quasi-crystalline structures [9]. In terms of the dispersion stability at the maximum content of the liquid phase, the electrical conductivity of every studied suspension ( $\chi_{\text{сус}}$ ) increases in 3.2 times in comparison with the corresponding acid solution ( $\chi_{\text{к}}$ ), which indicates the presence of the electronic component of conductivity. The measurement of electrical conductivity of suspensions of graphite –  $\text{HNO}_3$ , confirmed the improving of contact between the particles of the dispersed graphite under wetting them with solutions of  $\text{HNO}_3$ . The maximum value of the electrical conductivity of suspensions is achieved when the mass

ratio of graphite:  $\text{HNO}_3 \approx 1:0.66$ . Further dilution of the suspension with nitric acid leads to decreasing of conductivity due to the stratification of suspension and increasing of the proportion of the ionic component in the process of charge transfer.

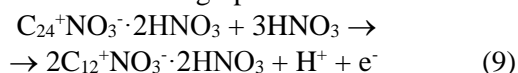
The study of reversibility of the anodic process using the method of cyclic chronovoltamperometry on suspension graphite electrode is associated with certain difficulties, due to the poor reproducibility because of the instability of the dispersed electrodes structure. It is difficult to interpret the results obtained from the reverse potential in excess of 1.65 V, as a result of intensive gassing of the graphite particles in the suspension electrode structure is exposed to fluctuations leading to the disruption of the contact between them, as a consequence of it there is partial or complete shutdown of a suspension of the electrochemical process. This is due to the decrease of the cathodic and anodic current densities with cycling of the electrodes (curve 5, Fig. 3). Maximum electrochemical reversibility of the anodic processes on the suspensions of graphite- $\text{HNO}_3$  observed in  $E_{\text{rev}} < 1.2$  V (Fig. 4), the speed of reactions of formation of CIG (2) and reactions with surface functional groups [10]:



on the suspension electrode increase in the range of potentials of 1.2÷1.7 V, the current increases by electrochemically reversible process of intercalation, since the reverse cycle, the cathode range also registered the growth of the current caused by the reaction of deintercalation. A further decrease of  $Q_{\text{K}}/Q_{\text{a}}$  due to the irreversible reactions with the involvement of oxygen [4]:



and peroxidation of nitrate graphite:



In this range of potentials the anodic currents in the suspension electrode is much higher on the first cycles of potentiometric curves, however, there is a tendency to equalize the speeds of anodic reactions on a subsequent cycle.

The more definite conclusion about the influence of the mode of anodic oxidation of dispersed graphite electrode on electrochemical processes of

implementation can be done on the basis of research of properties of some samples of CIG. The obtained information provided a focused development of the methodology of electrochemical synthesis of CIG samples with nitric acid based on the dispersed graphite.

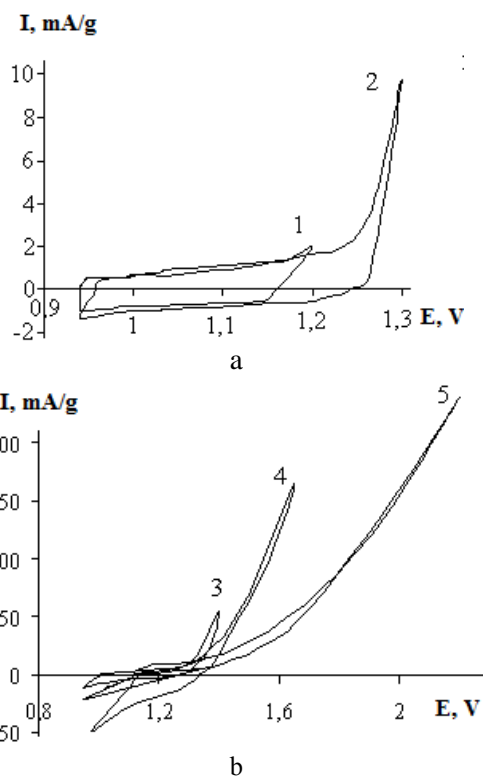


Fig. 3. Cyclic potentiometric curves (10th cycle) for suspension graphite electrode in 60%  $\text{HNO}_3$  at different voltages of reverse: 1-1.20; 2-1.30; 3-1.40; 4-1.65; 5-2.2 V

Рис. 3. Циклические потенциодинамические кривые (10-цикл) для суспензионного графитового электрода в 60%-й  $\text{HNO}_3$  при различных потенциалах реверса: 1-1,20; 2-1,30; 3-1,40; 4-1,65; 5-2,2 В

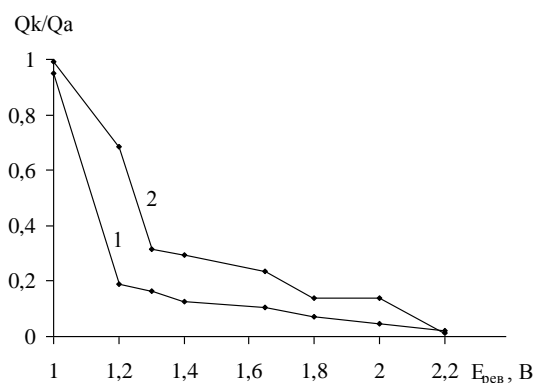


Fig. 4. The reversibility of the anodic processes at different voltages of reverse of cyclic potentiometric curves for suspensions of graphite - 60%  $\text{HNO}_3$ .  $Q_{\text{K}}$  – quantity of cathode electrons,  $Q_{\text{a}}$  – quantity of anodic electrons

Рис. 4. Обратимость анодных процессов при различных потенциалах реверса циклических потенциодинамических кривых на суспензии графит - 60%-й  $\text{HNO}_3$ .  $Q_{\text{K}}$ -количество электронов катода,  $Q_{\text{a}}$ -количество электронов анода

## CONCLUSION

The compositions of the graphite – HNO<sub>3</sub> suspensions with the electron component of conductivity, which make them anodic oxidation without forced pressing were installed.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Сорокина Н.Е., Монакина Л.А., Максимова Н.В., Никольская И.В., Авдеев В.В.** Потенциалы образования нитрата графита при спонтанном и электрохимическом интеркалировании графита. *Неорганические материалы*. 2002. Т. 38. № 5. С. 589 - 597.
2. **Сорокина Н.Е., Максимова Н.В., Авдеев В.В.** Анодное окисление графита в 10-98%-ных растворах HNO<sub>3</sub>. *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37. № 4. С. 1 - 7.
3. **Авдеев В.В., Тверезовская О.А., Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Финаенов А.И.** Электрохимическое взаимодействие графита с азотной кислотой. *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36. № 3. С. 276 – 281.
4. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
5. **Нго Дай Вьет, Кокоулина Д.В., Кришталик Л.И.** Исследование электрохимического окисления графитового анода. II. *Электрохимия*. 1972. Т. 8. № 2. С. 225-228.
6. **Кришталик Л. И., Ротенберг З.А.** Исследование кинетики анодного окисления графита. *Электрохимия*. 1966. Т. 2. № 3. С. 351-353.
7. **Scharff P., Xut Z.-Y., Stump E., Barteczko K.** Reversibility of the intercalation of nitric acid into graphite. *Carbon*. 1991. V. 29. N 1. P. 31 - 37.
8. **Scharff P., Stump E., Barteczko K., Xut Z.-Y.** Investigations on the Kinetics of the Anodic Intercalation Process of Graphite in 65% HNO<sub>3</sub> by Using AC Impedance Measurements. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 568 - 573.
9. **Бибик Е.Е.** Уравнения реологии концентрированных суспензий. *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78. № 2. С. 219 – 223.
10. **Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И.** Электрохимические процессы на графитовых порошковых электродах в растворах HNO<sub>3</sub>. *ЖИХ*. 2010. Т. 83. № 5. С. 769 – 774.

It is established that electrochemical oxidation of dispersed graphite electrode in HNO<sub>3</sub> should be in the range of potentials from 1.2 V to 2.1 V, that will ensure the formation of a CIG with maximum speed and minimum power input.

## REFERENCES

1. **Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V.** The potentials of the graphite nitrate formation in spontaneous and electrochemical intercalation of graphite. *Inorganic materials*. 2002. V. 38. N 5. P. 589 – 597 (in Russian). DOI: 10.1023/A:1015423105964.
2. **Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V.** Anodic oxidation of graphite in 10-98% solutions of HNO<sub>3</sub>. *Neorganicheskie materialy*. 2001. V. 37. N 4. P. 1 – 7 (in Russian). DOI: 10.1023/A:1017575710886.
3. **Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Finaenov A.I.** Electrochemical interaction of graphite with nitric acid. *Inorganic materials*. 2000. V. 36. N 3. P. 276 – 281 (in Russian).
4. **Tarasevich M.R.** Electrochemistry of carbon materials. M.: Nauka. 1984 253 p. (in Russian).
5. **Ngo Dai Viet, Kokouлина D.V., Krishtalik L.I.** The study of electrochemical oxidation of graphite anode. II. *Electrokhimiya*. 1972. V. 8. N 2. P. 225-228 (in Russian).
6. **Krishtalik L.I., Rotenberg Z.A.** The study of kinetics of anodic oxidation of graphite. *Electrokhimiya*. 1966. V. 2. N 3. P. 351-353 (in Russian).
7. **Scharff P., Xut Z.-Y., Stump E., Barteczko K.** Reversibility of the intercalation of nitric acid into graphite. *Carbon*. 1991. V. 29. N 1. P. 31 - 37. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90091-V.
8. **Scharff P., Stump E, Barteczko K., Xut Z.-Y.** Investigations on the Kinetics of the Anodic Intercalation Process of Graphite in 65% HNO<sub>3</sub> by Using AC Impedance Measurements. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 568 - 573. DOI: 10.1002/bbpc.19900940507.
9. **Bibik E.E.** The equations of rheology of concentrated suspensions. *J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 5. P. 769 – 774.
10. **Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Zabudkov S.L., Finaenov A.I.** Electrochemical Processes on Graphite Powder Electrodes in HNO<sub>3</sub> Solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 5. P. 820-825.

Поступила в редакцию 13.07.2016  
Принята к опубликованию 28.09.2016

Received 13.07.2016  
Accepted 28.09.2016

**Для цитирования:**

Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Алиева Р.М., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез (E)- и (Z)-изомеров 8-хлороокт-7-ен-4-она. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 40–44.

**For citation:**

Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Alieva R.M., Zorin V.V. Stereodirected synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 8-chlorooct-7-en-4-one. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 40–44.

УДК: 547.322

**Р.Н. Шахмаев, А.Ш. Сунагатуллина, Р.М. Алиева, В.В. Зорин**

Регина Михайловна Алиева, Алиса Шамилевна Сунагатуллина, Ринат Нажибуллович Шахмаев (✉), Владимир Викторович Зорин

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: biochem@rusoil.net (✉)

**СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ (E)- И (Z)-ИЗОМЕРОВ 8-ХЛОРООКТ-7-ЕН-4-ОНА**

*С использованием селективного твердофазного моноалкилирования этил-3-оксогексаноата индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена и последующего декарбалкокислирования образующихся хлорвинилпроизводных в оптимизированных условиях Крапчо разработан эффективный метод синтеза изомерно чистых (E)- и (Z)-8-хлороокт-7-ен-4-онов.*

**Ключевые слова:** винилхлориды, 1,3-дихлорпропен, этил-3-оксогексаноат, декарбалкокислирование, 8-хлороокт-7-ен-4-он

UDC: 547.322

**R.N. Shakhmaev, A.Sh. Sunagatullina, R.M. Alieva, V.V. Zorin**

Regina M. Alieva, Alisa Sh. Sunagatullina, Rinat N. Shakhmaev (✉), Vladimir V. Zorin

Department of Biochemistry and Technology of Microbiological Productions, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: biochem@rusoil.net (✉)

**STEREODIRECTED SYNTHESIS OF (E)- AND (Z)-ISOMERS OF 8-CHLOROOCCT-7-EN-4-ONE**

*Reaction of ethyl 3-oxohexanoate with equimolar amounts of (E)- or (Z)-1,3-dichloropropene under phase transfer catalysis conditions in the presence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> afforded the corresponding monosubstituted (E)- or (Z)-isomers of ethyl 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-3-oxohexanoate and considerable amount of disubstituted derivatives (30-40%). In order to increase yields of monosubstituted derivatives we carried out research to test the known methods of selective monoalkylation of β-dicarbonyl compounds with respect to test substrates. Alkylation of ethyl 3-oxohexanoate in the presence of tetrabutylammonium fluoride and cobalt salts have not led to a significant increase in reaction selectivity, but in the reaction in solid in the absence of solvent the formation of disubstituted products is not practically observed. In the reaction of ethyl 3-oxohexanoate with (E)- or (Z)-isomers of 1,3-dichloropropene on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnated with t-BuOK monosubstituted products are formed with the yields of 81 and 79%, respectively.*

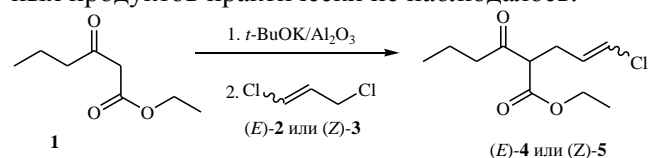
*Solid phase alkylation proceeds with high stereoselectivity, isomeric purity of target products are greater than 99%. Standard methods of monoalkylated ketoesters decarboxylation under acidic or basic conditions lead to low yields of the corresponding chlorovinyl ketones, best results are obtained at decarboxylation of (E)- or (Z)-isomers of ethyl 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-3-oxohexanoate in slightly modified Krapcho conditions. Carrying out the reaction in N-methylpyrrolidinone at a temperature of 130-140 °C in the presence of 3 eq. LiCl leads to (E)- and (Z)-isomers of 8-chlorooct-7-ene-4-one with 81 and 77% yields, respectively, and an isomeric purity of ~99%.*

**Key words:** vinyl chlorides, 1,3-dichloropropene, ethyl-3-oxohexanoate, decarboxylation, 8-chlorooct-7-en-4-one

Кросс-сочетание стереохимически чистых винилгалогенидов с металлоорганическими соединениями (реакции Сузуки, Стилле, Негиши, Кумада и др.), алкенами (реакция Мизороки-Хека) и алкинами (реакция Соногашира) относится к наиболее эффективным и широко используемым методам стереоселективного создания Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>3</sup>, Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> и Csp<sup>2</sup>-Csp-связи [1-4]. В качестве электрофильных партнеров в основном используются дорогостоящие винилиодиды и винилбромиды [5-8], в то время как применение более дешевых винилхлоридов в кросс-сочетании ограничено отсутствием надежных методов их синтеза с приемлемой изомерной чистотой. Ранее нами сообщалось о разработке новых подходов к получению изомерно чистых (E)- и (Z)-винилхлоридов и их успешном использовании в синтезе лекарственных препаратов и феромонов насекомых [9-12]. В продолжение этих исследований нами изучена возможность получения новых перспективных винилхлоридов на основе моноалкилирования этил-3-оксогексаноата индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена – доступного крупнотоннажного побочного продукта хлорирования пропилена. (E)- и (Z)-изомеры 1,3-дихлорпропена имеют значительную разницу в температурах кипения и эффективно разделяются ректификацией. Индивидуальные стереоизомеры 1,3-дихлорпропена обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения с сильными СН-кислотами по аллильному положению [13].

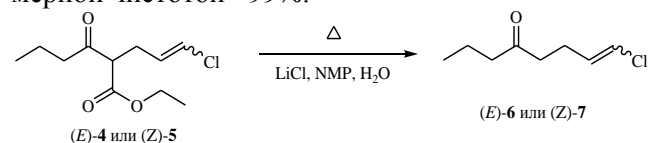
При взаимодействии этил-3-оксогексаноата (**1**) с эквимолярным количеством (E)- или (Z)-1,3-дихлорпропена (**2** или **3**) в условиях межфазного катализа в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [14] образуются монозамещенные (E)- или (Z)-изомеры этил-2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-3-оксогексаноата (**4** или **5**) и в значительном количестве их дизамещенные производные (до 30-40 %). С целью повышения выхода целевых продуктов **4** и **5** нами были апробированы известные методы селективного мо-

ноалкилирования β-дикарбонильных соединений применительно к исследуемым субстратам. Алкилирование этил-3-оксогексаноата (**1**) в присутствии солей кобальта [15] и тетрабутиламмонийфторида [16] не привели к существенному повышению селективности реакции, однако при осуществлении реакции в твердой фазе [17] в отсутствие растворителя образование дизамещенных продуктов практически не наблюдалось.



При взаимодействии этил-3-оксогексаноата (**1**) с (E)- или (Z)-изомерами 1,3-дихлорпропена (**2** или **3**) на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, импрегнированной *t*-BuOK, образуются монозамещенные продукты **4** и **5** с выходами 81 и 79% соответственно. Твердофазное алкилирование протекает с высокой стереоселективностью, изомерная чистота продуктов **4** и **5** превышает 99%.

Стандартные методы декарбокислирования моноалкилированных кетоэфиров (**4** и **5**) в кислотных или щелочных условиях приводят к весьма посредственным выходам соответствующих хлорвиниловых кетонов, лучшие результаты получены при декарбалкоксилровании **4** и **5** в незначительно модернизированных условиях Крапчо. Проведение реакции в NMP при температуре 130-140 °C в присутствии 3 экв. LiCl приводит к (E)- и (Z)-изомерам 8-хлорокт-7-ен-4-она (**6** и **7**) с выходами 81 и 77 % соответственно и изомерной чистотой ~99%.



Структура, изомерная чистота и конфигурация заместителей винильной группировки полученных соединений была подтверждена высокоэффективным ГЖХ-анализом, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Надеж-

ным доказательством пространственной конфигурации заместителей при двойной связи служит КССВ винильных атомов водорода, равная 13,2 Гц для (*E*)-соединений (**4**, **6**) и 7-7,2 Гц для (*Z*)-аналогов (**5**, **7**), а также смещение сигналов аллильных С-атомов *транс*-винилхлоридов **4** и **6** примерно на 4 м.д. в более слабое поле по сравнению с *цис*-винилхлоридами **5** и **7**.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны в  $\text{CDCl}_3$  на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75,47 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S SHIMADZU (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1,1 мл/мин).

**Этил-2-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-3-оксогексаноат (**4**)**. Активированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9,4 г) перемешивали с раствором 0,561 г (5 ммоль) *t*-BuOK в 10 мл *трет*-бутилового спирта в атмосфере аргона в течение 20 мин. Растворитель полностью удаляли под вакуумом. К сухому остатку добавляли 0,78 г (5 ммоль) этил-3-оксогексаноата (**1**) и интенсивно перемешивали 1 ч в атмосфере аргона. Затем добавляли 0,55 г (5 ммоль) (*E*)-1,3-дихлорпропена (**2**) и интенсивно перемешивали до завершения реакции (8-10 ч, контроль методом ГЖХ). Твердую массу промывали этилацетатом (150 мл) на короткой колонке, растворитель удаляли под вакуумом. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , гексан – этилацетат, 9:1). Выход 0,94 г (81%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,91 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7,3 Гц), 1,27 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 1,62 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7,3 Гц), 2,40-2,63 м (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ), 3,51 т (1H,  $\text{CHC}=\text{O}$ ,  $J$  7,3 Гц), 4,20 к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 5,82 д.т (1H,  $=\text{CHCH}_2$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2, 7,5 Гц), 6,05 д (1H,  $=\text{CHCl}$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 13,43 ( $\text{CH}_3$ ), 14,00 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 16,79 ( $\text{CH}_2$ ), 29,16 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 44,17 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 58,01 ( $\text{CHC}=\text{O}$ ), 61,48 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 119,96 ( $=\text{CHCl}$ ), 129,46 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 168,70 ( $\text{OC}=\text{O}$ ), 203,78 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 163(12), 161(38), 133(19), 81(9), 75(10), 71(100), 53(13), 43(88), 41(23), 39(10).

**Этил-2-[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-3-оксогексаноат (**5**)**. Получен из этил-3-оксогексаноата (**1**) и (*Z*)-1,3-дихлорпропена (**3**) аналогично соединению (**4**). Выход 0,92 г (79%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,92 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7,2 Гц), 1,28 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 1,63 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7,2 Гц), 2,43-2,64 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,75 т (2H,  $=\text{CHCH}_2$ ,  $J$  7,3 Гц), 3,57 т (1H,  $\text{CHC}=\text{O}$ ,  $J$  7,3 Гц), 4,20 к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7,2 Гц), 5,77 к (1H,  $=\text{CHCH}_2$ ,  $J_{\text{цис}}$  7,2 Гц), 6,11 д (1H,  $=\text{CHCl}$ ,  $J_{\text{цис}}$  7,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 13,43 ( $\text{CH}_3$ ), 13,97 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 16,85 ( $\text{CH}_2$ ), 25,47 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 43,81 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 57,41 ( $\text{CHC}=\text{O}$ ), 61,45 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 120,50 ( $=\text{CHCl}$ ), 127,57 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 168,97 ( $\text{OC}=\text{O}$ ), 204,17 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 161(23), 133(11), 127(8), 99(8), 81(8), 71(100), 53(10), 43(83), 41(18), 32(18).

**(7*E*)-8-хлорокт-7-ен-4-он (**6**)**. Смесь 0,233 г (1 ммоль) **4**, 36 мг (2 ммоль)  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,127 г (3 ммоль) LiCl в 2 мл *N*-метилпирролидона перемешивали при 140-150 °С до полной конверсии субстрата (4-6 ч, контроль методом ГЖХ). Затем добавили 10 мл воды и 15 мл этилацетата, органический слой отделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные органические слои промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$  и концентрировали при атмосферном давлении. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , гексан – этилацетат, 9:1). Выход 0,130 г (81%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,91 т (3H,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ,  $J$  7,3 Гц), 1,54-1,67 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ), 2,29-2,41 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,48-2,52 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,68 д.т (1H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2, 7 Гц), 6,00 д (1H,  $\text{C}^8\text{HCl}$ ,  $J_{\text{транс}}$  13,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 13,64 ( $\text{C}^1$ ), 17,14 ( $\text{C}^2$ ), 24,84 ( $\text{C}^6$ ), 41,44 ( $\text{C}^5$ ), 44,79 ( $\text{C}^3$ ), 118,01 ( $\text{C}^8$ ), 132,24 ( $\text{C}^7$ ), 209,47 ( $\text{C}^4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 160(1) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 125(41), 117(15), 91(17), 89(50), 75(22), 71(88), 53(38), 43(100), 41(31), 39(27).

**(7*Z*)-8-хлорокт-7-ен-4-он (**7**)**. Получен из **5** аналогично **6**. Выход 0,124 г (77%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0,92 т (3H,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ,  $J$  7,3 Гц), 1,55-1,67 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ), 2,37-2,55 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 5,79 к (1H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ,  $J_{\text{цис}}$  7 Гц), 6,04 д (1H,  $\text{C}^8\text{HCl}$ ,  $J_{\text{цис}}$  7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{с}}$ , м.д.: 13,63 ( $\text{C}^1$ ), 17,17 ( $\text{C}^2$ ), 21,24 ( $\text{C}^6$ ), 40,90 ( $\text{C}^5$ ), 44,55 ( $\text{C}^3$ ), 118,91 ( $\text{C}^8$ ), 130,12 ( $\text{C}^7$ ), 209,93 ( $\text{C}^4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 160(1) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 125(42), 117(17), 91(19), 89(58), 75(13), 71(95), 53(45), 43(100), 41(32), 39(28).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения базовой части госзадания (проект №49).

ЛИТЕРАТУРА

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
2. **Jeffery T.** Recent Improvements and Developments in Heck Type Reactions and Their Potential in Organic Synthesis. *Advances in Metal-Organic Chemistry*. 1996. V. 5. P. 153-260.
3. **Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В.** Pd-катализируемый синтез 1-[(2E,4E)-додека-2,4-диеноил]пиперидина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99
4. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Новый подход к синтезу этил-(4E)-алкеноатов. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1819-1821.
5. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
6. **Избаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В.** Синтез метилового эфира 2(E),4(E)-додекадиеновой кислоты на основе реакции Хека. *Баш. хим. ж.* 2009. Т. 16. Вып. 1. С. 30-31.
7. **Negishi E., Huang Z., Wang G., Mohan S., Wang C., Hattori H.** Recent advances in efficient and selective synthesis of di-, tri-, and tetrasubstituted alkenes via Pd-catalyzed alkenylation-carbonyl olefination synergy. *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. N 11. P. 1474-1485. DOI: 10.1021/ar800038e.
8. **Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Стереонаправленный синтез 1-[(2E,4E)-дека-2,4-диеноил]пиперидина. *Баш. хим. ж.* 2010. Т. 17. Вып. 3. С. 53-55.
9. **Тахаутдинова А.У., Миндиярова Э.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Реакции (E)- и (Z)-1,3-дихлорпропенов с вторичными аминами. *ЖПХ*. 2011. Т. 84. Вып. 3. С. 513-515.
10. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Синтез этил-(4E)-тридец-4-ен-6-иноата. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 156-157.
11. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Стереонаправленный синтез аллиламинов на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с реактивами Гриньяра. Синтез нафтифин. *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. Вып. 3. С. 334-343.
12. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Fe-катализируемый синтез циннаризина. *ЖОрХ*. 2015. Т. 51. Вып. 1. С. 98-100.
13. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Алкилирование малонового эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа. *Баш. хим. ж.* 2012. Т. 19. Вып. 2. С. 5-7.
14. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Филиппова Е.А., Зорин В.В.** Алкилирование ацетоуксусного эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа. *Баш. хим. ж.* 2013. Т. 20. Вып. 1. С. 45-47.
15. **Gonzalez A., Guell F., Marquet J., Moreno-Manas M.** Alkylation of  $\beta$ -diketones through their Co(II), Co(III) and Zn(II) complexes. 1-Bromoadamantane as alkylating agent. *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 3735-3738. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)89236-9.

REFERENCES

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
2. **Jeffery T.** Recent Improvements and Developments in Heck Type Reactions and Their Potential in Organic Synthesis. *Advances in Metal-Organic Chemistry*. 1996. V. 5. P. 153-260.
3. **Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V.** Pd-Catalyzed synthesis of 1-[(2E,4E)-dodeca-2,4-dienoyl]piperidine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 10. P. 97-99 (in Russian).
4. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** A new approach to the synthesis of ethyl (4E)-alkenoates. *Zhurn. Obshcheiy Khimii*. 2013. V. 83. N 11. P. 2018-2020. DOI: 10.1134/S1070363213110078.
5. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
6. **Izibaeva A.U., Shakhmaev R.N., Spirikhin L.V., Zorin V.V.** Synthesis of methyl ester 2(E), 4(E)-dodecadienoic acid based on Heck reaction. *Bash. Khim. Zhurn.* 2009. V. 16. N 1. P. 30-31 (in Russian).
7. **Negishi E., Huang Z., Wang G., Mohan S., Wang C., Hattori H.** Recent Advances in Efficient and Selective Synthesis of Di-, Tri-, and Tetrasubstituted Alkenes via Pd-Catalyzed Alkenylation-Carbonyl Olefination Synergy. *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. N 11. P. 1474-1485. DOI: 10.1021/ar800038e.
8. **Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Stereoselective synthesis of 1-[(2E,4E)-deca-2,4-dienoyl]piperidine. *Bash. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 3. P. 53-55 (in Russian).
9. **Takhautdinova A.U., Mindiyarova E.R., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Reactions of (E)- and (Z)-1,3-dichloropropenes with secondary amines. *Russ.J.Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 3. P. 504-506. DOI: 10.1134/S1070427211030293.
10. **Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Synthesis of ethyl (4E)-tridec-4-ene-6-ynoate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 1. P. 148-149. DOI: 10.1134/S1070363213010313.
11. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Stereoselective synthesis of allylamines by iron-catalyzed cross-coupling of 3-chloroprop-2-en-1-amines with Grignard reagents. Synthesis of naftifine. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. N 3. P. 322-331. DOI: 10.1134/S1070428014030038.
12. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Iron-catalyzed synthesis of cinnarizine. *Russ.J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 1. P. 95-97. DOI: 10.1134/S1070428015010169.
13. **Sunagatullina A. Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Alkylation of diethylmalonate by individual isomers of 1,3-dichloropropene in phase-transfer catalysis conditions. *Bash. khim. zh.* 2012. V. 19. N 2. P. 5-7 (in Russian).
14. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Filippova E.A., Zorin V.V.** Alkylation of ethyl 3-oxobutanoate by individual isomers of 1,3-dichloropropene in phase-transfer catalysis conditions. *Bash. Khim. Zhurn.* 2013. V. 20. N 1. P. 45-47 (in Russian).



16. **Clark J. H., Miller J. M.** Hydrogen bonding in organic synthesis. Part 6. C-Alkylation of  $\beta$ -dicarbonyl compounds using tetra-alkylammonium fluorides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1977. P. 1743-1745. DOI: 10.1039/P19770001743.
17. **Ranu B. C., Bhar S.** Surface-mediated solid-phase reaction. Part 2. Highly selective mono- and di-C-alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds on the surface of alumina. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1992. P. 365-368. DOI: 10.1039/P19920000365.
15. **Gonzalez A., Guell F., Marquet J., Moreno-Manas M.** Alkylation of  $\beta$ -diketones through their Co(II), Co(III) and Zn(II) complexes. 1-Bromoadamantane as alkylating agent *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 3735-3738. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)89236-9.
16. **Clark J. H., Miller J. M.** Hydrogen bonding in organic synthesis. Part 6. C-Alkylation of  $\beta$ -dicarbonyl compounds using tetra-alkylammonium fluorides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1977. P. 1743-1745. DOI: 10.1039/P19770001743.
17. **Ranu B. C., Bhar S.** Surface-mediated solid-phase reaction. Part 2. Highly selective mono- and di-C-alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds on the surface of alumina. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1992. P. 365-368. DOI: 10.1039/P19920000365.

*Поступила в редакцию 21.03.2016  
Принята к опубликованию 18.11.2016*

*Received 21.03.2016  
Accepted 18.11.2016*

**Для цитирования:**

Бутина Ю.В., Данилова Е.А., Дмитриев М.В., Соломонов А.В. Кристаллическая структура бис[(диаминометил-1-ен)аминотиометиламмоний] сульфата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 45–49.

**For citation:**

Butina Yu.V., Danilova E.A., Dmitriev M.V., Solomonov A.V. Crystal structure of bis[1-(diaminomethylene)-thiourea-1-ium] sulfate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 45–49.

УДК: 548-1

**Ю.В. Бутина, Е.А. Данилова, М.В. Дмитриев, А.В. Соломонов**

Юлия Валентиновна Бутина, Елена Адольфовна Данилова (✉)

Кафедра технологии тонкого органического синтеза, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: danilova@isuct.ru (✉)

Максим Викторович Дмитриев

Кафедра органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: maxperm@yandex.ru

Алексей Владимирович Соломонов

Weizmann Institute of Science, Herzl st., 234, Rehovot, 76000, Israel

E-mail: deus-lex@yandex.ru

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС[(ДИАМИНОМЕТИЛ-1-ЕН)АМИНОТИО-МЕТИЛАММОНИЙ] СУЛЬФАТА**

*В данной работе представлены данные рентгеноструктурного анализа монокристалла бис[(диаминометил-1-ен)аминотиометиламмоний] сульфата, образующегося на промежуточной стадии синтеза 2-имино-4-тиобиурета. Полученный продукт охарактеризован методами ИК спектроскопии и элементного анализа. Кроме того, описаны потенциальные области применения синтезированного соединения. Структурные характеристики соединения находятся в соответствии с таковыми для тиомочевина и ее ранее изученных солей. Известно, что производные тиомочевина существуют в нескольких таутомерных формах, состояние которых в кристаллическом виде часто отличается от состояния в растворе. Так как промежуточный продукт на стадии синтеза 2-имино-4-тиобиурета выделяется в виде кристаллического порошка, а не остается в растворе, предложена измененная схема синтеза. Элементарная ячейка состоит из двух неплоских катионов 1-(диаминометилен)тиомочевина и сульфат-аниона. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджский банк структурных данных (депонент CCDC 1421710) и может быть свободно получен по запросу на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).*

**Ключевые слова:** бис[(диаминометил-1-ен)аминотиометиламмоний] сульфат, тиомочевина, рентгеноструктурный анализ

Yu.V. Butina, E.A. Danilova, M.V. Dmitriev, A.V. Solomonov

Yuliya V. Butina, Elena A. Danilova (✉)

Department of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-  
metievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: danilova@isuct.ru (✉)

Maxim V. Dmitriev

Department of Organic Chemistry, Perm State University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia

E-mail: maxperm@yandex.ru

Aleksey V. Solomonov

Weizmann Institute of Science, Herzl st., 234, Rehovot, 76000, Israel

E-mail: deus-lex@yandex.ru

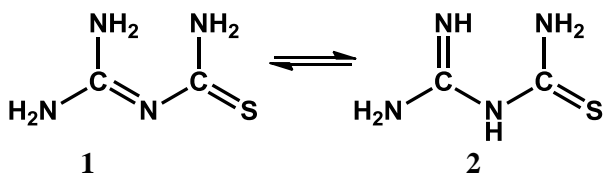
## CRYSTAL STRUCTURE OF BIS[1-(DIAMINOMETHYLENE)-THIOURON-1-IUM] SULFATE

*In this work crystal data of bis[1-(diaminomethylene)-thiouron-1-ium] sulfate is shown. This compound was characterized by IR spectroscopy and elemental analysis. The monocrystal of this compound was obtained and the structure was confirmed by single X-ray analysis. Moreover, the work describes potential application of synthesized compound. Comparative characteristics of thiourea and its known salts are demonstrated. It is known, that derivatives of thiourea have several tautomeric forms, which can be different in crystalline state or in solution. Therefore, changed scheme of the synthesis of 2-imino-4-thiobiuret is proposed. Elemental cell of crystal consists of two 1-(diaminomethylene)thiouron-1-ium cations and one sulfat anion. A full set of X-ray diffraction data was deposited in the Cambridge Structural Database (deposit CCDC 1421710) and it can be gotten from the site [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).*

**Key words:** bis[1-(diaminomethylene)-thiouron-1-ium] sulfate, thiourea, X-ray analysis

## INTRODUCTION

1-(Diaminomethylene)thiourea (**1**) and its imino tautomer, namely 2-imino-4-thiobiuret (**2**) (Scheme 1), have several potential coordination modes and can form complexes with metal ions [1]. Compound **1** is organic ligand with multiple coordination sites, which can be used as building units for formation highly ordered supramolecular compounds with predetermined structure and properties [2].



Scheme 1. Tautomeric forms of 1-(diaminomethylene)thiourea  
Схема 1. Таутомерные формы 1-(диаминометил-ен)тио-  
мочевины

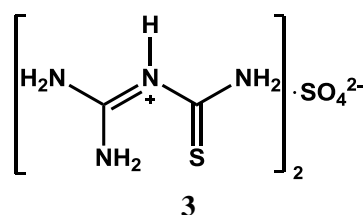


Fig. 1. Structure of bis[1-(diaminomethy-lene)thiouron-1-ium]  
sulfate

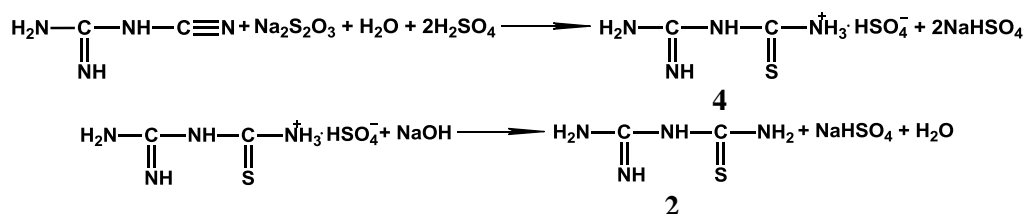
Рис. 1. Структура бис[(диаминометил-1-ен)аминотио-  
метиламмоний] сульфата

This property is a result of the presence of donor atoms (N and S) bearing lone pair electrons [3]. It is known, that N,N-coordination is characteristic for basic solution and S,N-coordination was observed in neutral and weakly acid media [4]. 1-(Diaminomethylene)thiourea forms salts both with inorganic and with organic acids. For example, the authors [2] published X-ray data of bis[1-(diaminomethylene)-thiouron-1-

ium] tetrachlorozincate. The crystal structures of several salts of 1-(diaminomethylene)thiourea are known, namely chloride, bromide, iodide [5], perchlorate, hydrogen sulfate, dihydrogen phosphate, dihydrogen arsenate [6], hydrogen difluoride, hexafluorosilicate [7], formate and oxalate dehydrate [8]. In this article,

the crystal structure of bis[1-(diaminomethylene)thiouron-1-ium] sulfate (3) is described for the first time (Fig. 1).

The authors [9] proposed new method of synthesis of 2 according to Scheme 2.



Scheme 2. The synthesis of 2-imino-4-thiobiuret  
Схема 2. Синтез 2-имино-4-тиобиурета

It is known that substances having tautomeric transformations can have one state in crystalline form and other state in solution, so authors [9] expected that the formation of 2-imino-4-thiobiuret occurs through obtaining of 1-(diaminomethylene)thiourea hydrogen sulfate (4). However, we obtained the single crystal of compound formed on intermediate step of synthesis of compound 2.

#### EXPERIMENTAL PART

IR spectra were measured with an AVATAR 360 FT-IR spectrometer. X-Ray analysis were carried out with the monocrystal automatic diffractometer Xcalibur R with CCD-detector by standard method.

Crystal of  $2\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{S}^+\cdot\text{SO}_4^{2-}$  **3** was obtained from dicyandiamide (8.4 g, 0.1 mol) and sodium thiosulfate pentahydrate (27.3 g, 0.11 mol). This mixture was dissolved in water (50 mL) under heating and then 25% sulfuric acid (36.6 mL, 0.11 mol) was added by dropwise. Reaction mixture was heated to 80°C and stirred at this temperature during 5 hours. Formed sulphur was removed by the method of hot filtration. After several days at room temperature, crystals of **3** were obtained. Yield: 14.14 g (86%).  $T_{\text{melt}} = 190\text{--}192^\circ\text{C}$ . IR:  $\nu$  (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$ : 3394 ( $\text{NH}_2$ , vas), 3309 ( $\text{NH}_2$ , vs), 3196, 2809, 1700 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1631 ( $\text{NH}_2$ , d), 1601, 1513, 1339, 1199 ( $\text{C}-\text{N}$ , aliph), 1109 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 1085 ( $\text{S}=\text{O}$ ), 835, 750, 663, 636, 612, 545, 511, 445, 427. Found, %: C 14.41, H 4.28, N 31.97, S 28.61.  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_3$ . Calc., %: C 14.37, H 4.22, N 33.51, S 28.77.

H atoms were located in difference Fourier maps and refined with isotropic displacement parameters. The N–H distances were fixed at 0.86 (2) Å using DFIX restraint. Crystal data was obtained using of computer programs: CrysAlis PRO [10], SHELXS97 [11], SHELXL97 [11], Mercury [12], publCIF [13]. A full set of X-ray diffraction data was

deposited in the Cambridge Structural Database (deposit CCDC 1421710).

#### RESULTS AND DISCUSSION

X-ray analysis of monocrystal **3** shown that the elemental cell contains two nonplanar 1-(diaminomethylene)thiouron-1-ium cations and the sulfate anion linked together *via* N–H⋯O hydrogen bonds, which were formed by H atom of amino-group **1** and O atom of sulfate anion (Fig. 2).

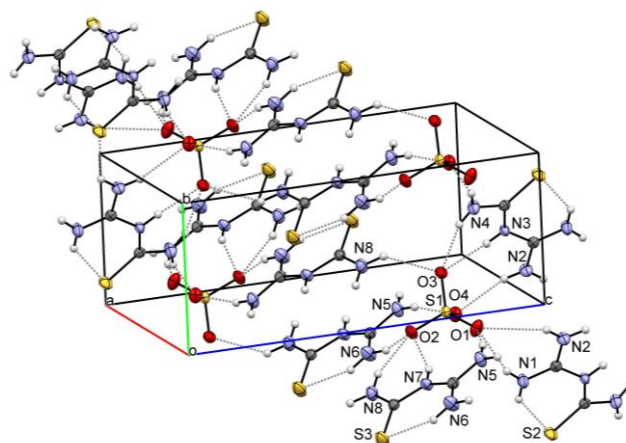


Fig. 2. Fragment of crystal packing of **3**  
Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки **3**

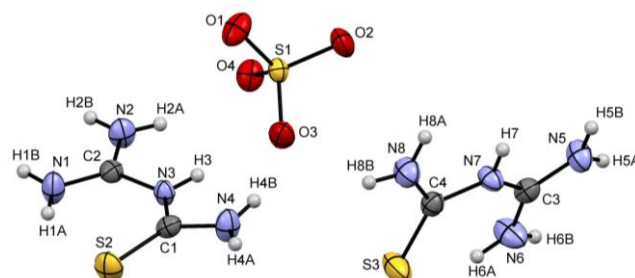


Fig. 3. The molecular structure of the elemental cell of **3**  
Рис. 3. Молекулярная структура элементарной ячейки **3**



- gen arsenate. *Acta Cryst.* 2008. V. C64. P. o330-o334. DOI: 10.1107/S0108270108013504.
7. **Holyn'ska M., Kubiak M.** Products of the interaction of (1-diaminomethylene)thiourea with hydrofluoric acid. *Acta Cryst.* 2009. V. C65. P. o191-o194. DOI: 10.1107/S0108270109010919.
  8. **Holyn'ska M., Kubiak M.** Supramolecular motifs in the first structures of organic carboxylate salts of 1-(diaminomethylene)thiourea (HATU). *Acta Cryst.* 2009. V. C65. P. o410-o413. DOI: 10.1107/S0108270109026390.
  9. **Danilova E.A., Talakueva A.V., Galiev R.M., Kudayarova T.V., Islyaiкин M.K.** Improving technology of 2-imino-4-thiobiuret obtaining. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.* 2013. V. 56. N 12. P. 107-109.
  10. CrysAlisPro, Agilent Technologies. Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
  11. **Sheldrick G.M.** A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008. V. A64. P. 112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
  12. **Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., Streek J., Wood P.A.** Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* 2008. V. 41. N 2. P. 466-470. DOI: 10.1107/S0021889807067908.
  13. **Westrip S.P.** PubliCIF: software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. N 4. P. 920-925. DOI: 10.1107/S0021889810022120.
  14. **Allen F.H., Bird C.M., Rowland R.S., Raithby P.R.** Resonance-induced hydrogen bonding at sulfur acceptors in R1R2C=S and R1CS2- Systems. *Acta Cryst.* 1997. V. B53. P. 680-695. DOI: 10.1107/S0108768197002656.
- gen arsenate. *Acta Cryst.* 2008. V. C64. P. o330-o334. DOI: 10.1107/S0108270108013504.
7. **Holyn'ska M., Kubiak M.** Products of the interaction of (1-diaminomethylene)thiourea with hydrofluoric acid. *Acta Cryst.* 2009. V. C65. P. o191-o194. DOI: 10.1107/S0108270109010919.
  8. **Holyn'ska M., Kubiak M.** Supramolecular motifs in the first structures of organic carboxylate salts of 1-(diaminomethylene)thiourea (HATU). *Acta Cryst.* 2009. V. C65. P. o410-o413. DOI: 10.1107/S0108270109026390.
  9. **Данилова Е.А., Талакуева А.В., Галиев Р.М., Кудаярова Т.В., Исляйкин М.К.** Усовершенствование технологии получения 2-имино-4-тиобиурета. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 107-109.
  10. CrysAlisPro, Agilent Technologies. Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
  11. **Sheldrick G.M.** A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008. V. A64. P. 112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
  12. **Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., Streek J., Wood P.A.** Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* 2008. V. 41. N 2. P. 466-470. DOI: 10.1107/S0021889807067908.
  13. **Westrip S.P.** PubliCIF: software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. N 4. P. 920-925. DOI: 10.1107/S0021889810022120.
  14. **Allen F.H., Bird C.M., Rowland R.S., Raithby P.R.** Resonance-induced hydrogen bonding at sulfur acceptors in R1R2C=S and R1CS2- Systems. *Acta Cryst.* 1997. V. B53. P. 680-695. DOI: 10.1107/S0108768197002656.

Поступила в редакцию 22.09.2016  
Принята к опубликованию 17.11.2016

Received 22.09.2016  
Accepted 17.11.2016

**Для цитирования:**

Ефремов А.М., Кwon К.-Х. Параметры и состав плазмы в смеси  $CF_4/O_2/Ar$ . *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 50–55.

**For citation:**

Efremov A.M., Kwon K.-H. Plasma parameters and composition in  $CF_4/O_2/Ar$  gas mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 50–55.

УДК: 537.525

**А.М. Ефремов, К.-Х. Кwon**

Александр Михайлович Ефремов (✉)

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: efremov@isuct.ru (✉)

Kwang-Ho Kwon

Department of Control and Instrumentation Engineering, Korea University, Sejong 339-700, South Korea.  
E-mail: kwonkh@korea.ac.kr

**ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ В СМЕСИ  $CF_4/O_2/Ar$**

*Изучено влияние соотношения концентраций  $O_2/Ar$  в смеси  $CF_4/O_2/Ar$  на параметры плазмы и потоки активных частиц, определяющие кинетику сухого травления в данной системе. Исследования проводились с использованием совокупности методов диагностики и моделирования плазмы. Было найдено, что замещение аргона на кислород при постоянном содержании  $CF_4$  в плазмообразующей смеси не приводит к немонотонным изменениям концентрации атомов F, как это неоднократно сообщалось для бинарных смесей  $CF_4/O_2$ . Подробно рассмотрен механизм данного явления и его возможное влияние на кинетику травления и плазменной полимеризации.*

**Ключевые слова:**  $CF_4$ , плазма, диагностика, моделирование, кинетика реакций

UDC: 537.525

**A.M. Efremov, K.-H. Kwon**

Alexandr M. Efremov (✉)

Department of Electronic Devices and Materials Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: efremov@isuct.ru (✉)

Kwang-Ho Kwon

Dept. of Control and Instrumentation Engineering, Korea University, Sejong 339-700, South Korea.  
E-mail: kwonkh@korea.ac.kr

## PLASMA PARAMETERS AND COMPOSITION IN CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar GAS MIXTURE

*The effects of O<sub>2</sub>/Ar mixing ratio in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar mixture on both plasma parameters and fluxes of active species determining the dry etching kinetics in this gas system were analyzed. The investigation combined plasma diagnostics by Langmuir probes and zero-dimensional plasma modeling. It was found that the substitution of Ar with O<sub>2</sub> at constant fraction of CF<sub>4</sub> in a feed gas does not result in the non-monotonic change in F atom density, as it was repeatedly reported for the binary CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas mixtures. The mechanisms of this phenomenon as well as its possible impact on the etching/polymerization kinetics were discussed in details.*

**Key words:** CF<sub>4</sub> plasma, diagnostics, modeling, reaction kinetics

### INTRODUCTION

Fluorocarbon (FC) gases, such as CF<sub>4</sub> and other ones, are widely used in the microelectronic industry for dry patterning of silicon wafers and dielectric (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) thin films [1, 2]. From Refs. [2-4], it can be understood that the FC gases are frequently combined with O<sub>2</sub> with the aim of increasing the F atoms yield and suppressing polymerization on the surfaces which are in a contact with plasma. Really, there are many experimental evidences that the addition of O<sub>2</sub> to the CF<sub>4</sub>-based gas mixture results in the non-monotonic behavior of the F atom density which exhibits a maximum at 20-40% O<sub>2</sub> [5-9]. Most authors reasonably attribute this effect to the stepwise dissociation of the CF<sub>x</sub> species due to their interaction with oxygen atoms [6, 9].

Recently, in order to satisfy the increasingly demanding requirements concerning device dimensions and performance, many dry etching processes require optimization through the appropriate choice of working gas and input process conditions. In this framework, an understanding of the plasma chemistry mechanisms involved in various gas systems is important for future progress. When analyzing the published works, one can conclude that the effect of O<sub>2</sub> on the plasma parameters and composition has been well studied only for binary (CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>) or ternary (CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar) gas mixtures where an increase in the O<sub>2</sub> mixing ratio is accompanied by a proportionally decreasing CF<sub>4</sub> gas fraction. At the same time, the ternary gas systems provide more pathways for the changes in gas mixing ratios in order to obtain the optimal process conditions. For example, one can keep the fraction of CF<sub>4</sub> gas constant, but change the ratio between O<sub>2</sub> and Ar. It is clear that, since the composition of the feed gas is different compared with the simple CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixture, some principal differences in plasma parameters (through the electron energy distribution function and mean electron ener-

gy) and densities of plasma active species can take place. This is why the relationships between the plasma parameters and the composition for of the three-component CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar gas mixture with an CF<sub>4</sub> gas component of constant magnitude require additional investigation.

In this work, we performed the model-based study of CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasma aimed at understanding how the substitution of Ar for O<sub>2</sub> at fixed 50% content of CF<sub>4</sub> influences plasma parameters and densities of active species. The main attention was focused on the parameters directly influencing dry etching mechanisms: ion energy flux, F atom flux, polymerizing species (CF<sub>2</sub> and CF) flux as well as various flux-to-flux ratios illustrating the changes in the etching/polymerization balance. We also attempted the analysis of the formation-decay kinetics for neutral species in order to explain the obtained phenomena.

### EXPERIMENTAL AND MODELING DETAILS

#### *Experimental setup and procedures*

The experiments were performed in a planar inductively coupled plasma (ICP) reactor used in previous work [10, 11]. The reactor had a cylindrical chamber ( $r = 15$  cm), made from anodized aluminum. A 5-turn-copper coil was located on the top of the chamber, above the 10-mm-thick horizontal quartz window. The coil was connected to a 13.56 MHz power supply in order to sustain the plasma. The distance,  $l$ , between the window and the bottom electrode, which was used as a substrate holder, was 12.8 cm. The bottom electrode was connected to another 12.56 MHz power supply in order to control the negative dc bias on the etched wafer.

The experiments were performed at a fixed total gas flow rate ( $q = 40$  sccm), gas pressure ( $p = 6$  mTorr), and input power ( $W = 900$  W). The input power density  $W' = W/\pi r^2 l$  then became  $0.9$  W/cm<sup>3</sup>. In order to



imitate actual etching conditions, the bottom electrode was biased by  $W_{dc} = 200$  W. The  $CF_4/O_2/Ar$  gas compositions were set by adjusting the partial flow rates. Particularly, the  $CF_4$  flow rate was fixed at 20 sccm while the flow rates of the  $O_2$  and Ar were variably set to a combined total of  $q_{O_2} + q_{Ar} = 20$  sccm. Therefore, the proportion of  $CF_4$  ( $y_{CF_4} = q_{CF_4}/q$ ) in the feed gas was always 0.5, and the remaining half gas mixture was composed of various amounts of Ar and  $O_2$ .

The plasma parameters were determined by a double Langmuir probe (LP), (DLP2000, Plasmart Inc.). The probe tip was installed through a hole in the sidewall of the chamber, 5.7 cm above the bottom electrode and centered in a radial direction. In order to ensure that the LP results were not affected by the formation of the FC polymer film on the tip surface, we conducted a set of preliminary experiments, where the current – voltage ( $I - V$ ) curves were recorded continuously at fixed-feed gas composition and operating parameters. Even for the non-oxygenated plasmas, the differences between the results of such measurements did not exceed the standard experimental error for a period of at least 10 min after the plasma was turned on. Also, throughout the main experimental procedure, the probe tip was cleaned in 50% Ar + 50%  $O_2$  plasma before and after each measurement. The output data were the electron temperature ( $T_e$ ), ion current density ( $J_+$ ), floating potential ( $U_f$ ), and total positive ion density ( $n_+$ ). The treatment of the  $I - V$  curves was based on Johnson & Malter's double probe theory [12], and the Allen-Boyd-Reynolds (ABR) approximation for the ion saturation current density [13]. These assume  $J_+ \approx 0.61en_+v$ , where  $v$  is the ion Bohm velocity. In our previous studies [10, 11], it was shown that such an approach can be reasonably applied even for more electronegative plasmas than those used in this study. The effective ion mass needed to determine  $v$  was evaluated simply through the mole fractions of the corresponding neutral species.

#### Plasma modeling

To obtain the densities of the active species, we developed a simplified zero-dimensional model operating with the volume-averaged plasma parameters. Similarly, to our previous works [10, 11, 14, 15], the model was based on the Maxwellian electron energy distribution function (EEDF), and directly used the experimental data of  $T_e$  and  $n_+$  as input parameters. Though the real EEDFs are not exactly Maxwellian, such a simplification for  $CF_4$ -based and low-pressure ( $p < 50$  mTorr) ICPs provides reasonable agreement between the diagnostic results and modeling [10-12, 16, 27].

The general model assumptions as well as the reaction scheme were the same with our previous works [14, 15]. The rate coefficients for electron impact reactions were calculated as functions of  $T_e$  using the fitting expressions in a form of  $k = AT_e^B \exp(-C/T_e)$  [5, 14]. The heterogeneous chemistry of atoms (F, C, O) and radicals ( $CF_3$ ,  $CF_2$ , CF) was described in terms of the conventional first-order recombination kinetics. The corresponding sticking probabilities were obtained from Refs [5, 14, 15]. The electron density ( $n_e$ ) was calculated using the simultaneous solution of the steady-state chemical kinetic equation for negative ions  $v_{da}n_e \approx k_{ii}n_+n_e$  and the quasi-neutrality equation  $n_+ = n_e + n_+$ . These allow one to obtain

$$n_e \approx \frac{k_{ii}n_+^2}{v_{da} + k_{ii}n_+},$$

where  $v_{da} \approx k_1n_{CF_4} + k_2n_{O_2}$  is the total frequency of dissociative attachment (R1:  $CF_4 + e \rightarrow CF_3 + F^-$  and R2:  $O_2 + e \rightarrow O + O^-$ ),  $n_e$  is the density of negative ions, and  $k_{ii} \approx 1 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>/s is the rate coefficient for ion-ion recombination. The steady-state densities for neutral ground-state plasma components were obtained from the system of chemical kinetics equations in the general form of  $R_F - R_D = (k_s + 1/\tau_R)n$ , where  $R_F$  and  $R_D$  are the volume-averaged formation and decay rates in bulk plasma for a given type of species,  $n$  is their density,  $k_s$  is the first-order heterogeneous decay rate coefficient, and  $\tau_R = \pi r^2 l p / q$  is the residence time.

#### RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 represents measured and model-predicted plasma parameters as functions of  $O_2$  fraction in  $CF_4/O_2/Ar$  gas mixture. It can be seen that the substitution of Ar for  $O_2$  results in decreasing both  $T_e$  (3.6-3.4 eV for 0-50%  $O_2$ , Fig. 1(a)) and  $J_+$  (1.45-1.29 mA/cm<sup>2</sup> for 0-50%  $O_2$ , Fig. 1(a)) that corresponds to  $n_+ = 5.7 \cdot 10^{10}$ - $4.4 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> (Fig. 1(b)). The model-predicted electron density follows the behavior  $n_e$  and changes as  $4.4 \cdot 10^{10}$ - $2.8 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> for 0-50%  $O_2$ . A decrease in electron temperature toward  $O_2$ -rich plasmas is probably results from an increase in the electron energy loss due to the low-threshold excitations (vibrational, electronic) for  $O_2$  and other molecular species, which appear in a gas phase as products of plasma chemical reactions. The same behavior of both  $n_+$  and  $n_e$  also looks quite reasonable and may be caused by a combination of at least two phenomena. First, the decreasing  $T_e$  suppresses ionization through decreasing the ionization rate coefficients for all types of neutral species. The high sensitivity of the ionization rate coefficients to  $T_e$  is because  $\epsilon_{iz} \approx 12$ -15 eV  $>$   $(3/2)T_e$  where  $\epsilon_{iz}$  is the threshold energy for ionization

[5, 16], and  $(3/2)T_e$  is the mean electron energy. Secondly, the substitution of Ar for O<sub>2</sub> results in an increase in the densities of electronegative species ( $n^-/n_e = 0.28-0.58$  for 0-50% O<sub>2</sub>, Fig. 1(b)). This accelerates the decay rates of the positive ions and electrons through ion-ion recombination and dissociative attachment, respectively.

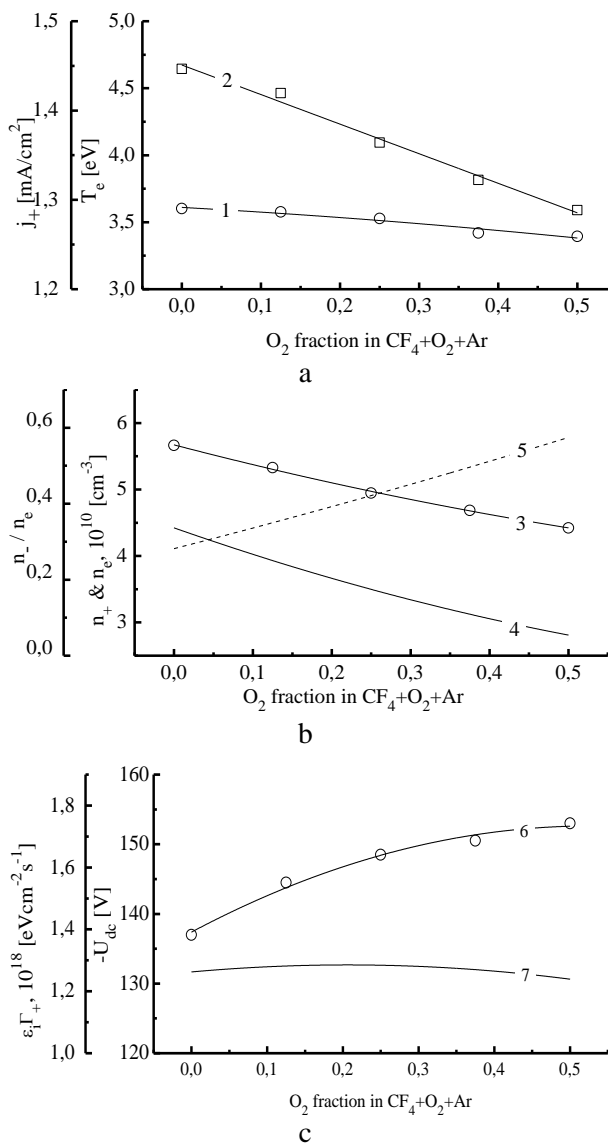


Fig. 1. Measured (lines + symbols) and model-predicted (lines) plasma parameters as function of O<sub>2</sub> fraction in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar gas mixture: 1—electron temperature, 2—ion current density, 3—total positive ion density, 4—electron density, 5—relative density of negative ions, 6—negative dc bias, 7—ion energy flux density  
 Рис. 1. Измеренные (линии + символы) и расчетные (линии) параметры плазмы как функции доли O<sub>2</sub> в плазмообразующей смеси CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar: 1—температура электронов, 2—плотность ионного тока, 3—суммарная концентрация положительных ионов, 4—концентрация электронов, 5—относительная концентрация отрицательных ионов, 6—отрицательное смещение на подложкодержателе, 7—плотность потока энергии ионов

Fig. 2 illustrates the influence of O<sub>2</sub> content in the CF<sub>4</sub>/Ar/O<sub>2</sub> gas mixture on the densities of neutral species. In the non-oxygenated 50% CF<sub>4</sub> + 50% Ar plasma, the main source of F atoms are the electron-impact dissociations of CF<sub>4</sub> (R3: CF<sub>4</sub> + e → CF<sub>3</sub> + F + e, R4: CF<sub>4</sub> + e → CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + F + 2e) and CF<sub>3</sub> (R5: CF<sub>3</sub> + e → CF<sub>2</sub> + F + e). These processes constitute approximately 86% of the total F atom formation rate while the contribution from the CF<sub>2</sub> and CF radicals through R6: CF<sub>2</sub> + e → CF + F + e and R7: CF + e → C + F + e does not exceed 5%. The remaining 9% comes from R8: F<sub>2</sub> + e → 2F + e, which is supported by the high F → F<sub>2</sub> recombination rate on the reactor walls. Accordingly, the decay of F atoms is mainly caused by their heterogeneous recombination while the rate of the fastest bulk process R9: CF<sub>3</sub> + F → CF<sub>4</sub> is about 10 times less.

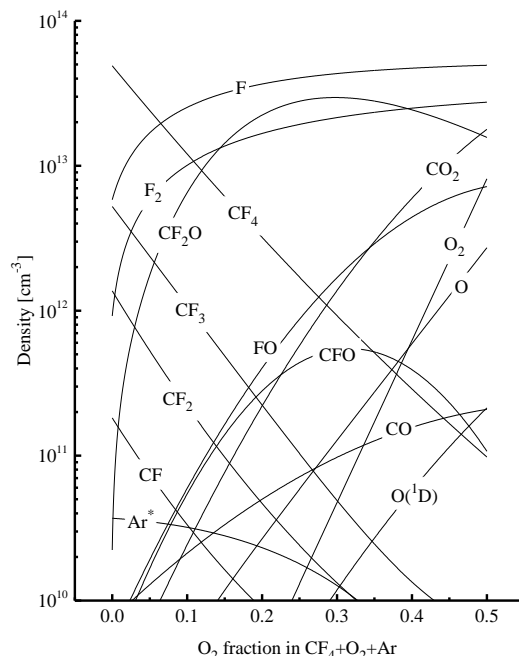


Fig. 2. Model-predicted densities of neutral species as function of O<sub>2</sub> fraction in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar gas mixture  
 Рис. 2. Расчетные концентрации нейтральных частиц как функции доли O<sub>2</sub> в плазмообразующей смеси CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar

The substitution of Ar for O<sub>2</sub> at a constant fraction of CF<sub>4</sub> noticeably reduces the rates of R3–R5, even under the condition of low-oxygenated ( $y_{O_2} < y_{Ar}$ ) plasmas (for example, a two-fold decrease at 12% O<sub>2</sub>). This is due to the simultaneous decrease in  $n_e$ ,  $n_{CF_4}$  ( $3.5 \cdot 10^{13}$ – $1.9 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup> for 0–12% O<sub>2</sub>), and  $n_{CF_3}$  ( $5.2 \cdot 10^{12}$ – $1.9 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> for 0–12% O<sub>2</sub>). The density of CF<sub>3</sub> radicals decreases because of their decomposition in R10: CF<sub>3</sub> + O → CF<sub>2</sub>O + F, R11: CF<sub>3</sub> + O(<sup>1</sup>D) → CF<sub>2</sub>O + F, R12: CF<sub>3</sub> + CFO → CF<sub>4</sub> + CO and R13: CF<sub>3</sub> + CFO → CF<sub>2</sub>O + CF<sub>2</sub> with the participation of

O, O(<sup>1</sup>D), and CFO. The behavior of  $n_{CF_4}$  follows that of  $n_{CF_3}$  because the latter represent the main source of CF<sub>4</sub> molecules in the plasma chemical reactions. At the same time, the addition of O<sub>2</sub> introduces new channels for the formation of F atoms involving CFO (R14: CFO + e → CO + F + e) and CF<sub>2</sub>O (R15: CF<sub>2</sub>O + e → CFO + F + e), while also accelerating R8. The high formation rate for the CFO species is provided by R15 and R16: CO + F → CFO, while CF<sub>2</sub>O is effectively formed in R13, R17: 2CFO → CF<sub>2</sub>O + CO and R18: CFO + F → CF<sub>2</sub>O. The acceleration of R8 is due to the rapidly increasing F<sub>2</sub> density ( $n_{F_2} = 9.2 \cdot 10^{11} - 9.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  for 0-12% O<sub>2</sub>), because of the formation of these species in R19: CF<sub>2</sub>O + O(<sup>1</sup>D) → F<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> and heterogeneous recombination of F atoms. As a result, the total F atom formation rate increases compared with the CF<sub>4</sub>/Ar plasma, which causes an increase in F atom density ( $n_F = 5.8 \cdot 10^{12} - 2.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  for 0-12% O<sub>2</sub>). The further addition of O<sub>2</sub> in the feed gas and the transition to the high-oxygenated plasmas ( $y_{O_2} < y_{Ar}$ ) maintains all the previously mentioned tendencies for reaction rates while also introducing additional mechanisms for the formation of F atoms. Particularly, in the 50% CF<sub>4</sub> + 50% O<sub>2</sub> gas mixture ( $y_{O_2} = 0.5$  and  $y_{Ar} = 0$ ), the electron impact dissociation rate of the FO species (R20: FO + e → F + O + e) reaches the R14 and R15 levels. The high formation rate and density of FO ( $8.2 \cdot 10^{10} - 6.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  for 12-50% O<sub>2</sub>) are provided mainly by R21: F<sub>2</sub> + O(<sup>1</sup>D) → FO + F and the heterogeneous interaction between F and O atoms. Simultaneously, the total effect of R14, R15 and R20 becomes greater than the sum of R3–R5. Apart from these, the rates of the atom-molecular processes R21, R22: FO + O → F + O<sub>2</sub>, R23: FO + O(<sup>1</sup>D) → F + O<sub>2</sub>, R24: FO + FO → 2F + O<sub>2</sub> and R25: CFO + O → CO<sub>2</sub> + F increase together with the increasing O<sub>2</sub> content in the feed gas and, finally, appear to be comparable with R14, R15 and R20. Therefore, the substitution of Ar for O<sub>2</sub> in the CF<sub>4</sub>/Ar/O<sub>2</sub> gas mixture under the given conditions provides a continuous increase in the F atom formation rate and thus, the F atom density.

The data discussed above allow one to define clearly the differences between the three-component CF<sub>4</sub>/Ar/O<sub>2</sub> (with constant  $y_{CF_4}$ ) and “classical” two-component CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas systems. In the CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture, the addition of O<sub>2</sub> at constant  $p$  results in a proportional decrease of CF<sub>4</sub> fraction in a feed gas. This fact results in a faster decrease in the densities of both CF<sub>4</sub> and CF<sub>3</sub> (compared with those mentioned by Fig. 2) as well as in slower increase in F<sub>2</sub>, CFO, CF<sub>2</sub>O, and FO densities. In fact, the formation rates for these species appear to be strongly limited by the

lack of fluorine coming with the feed gas. As a result, the densities of F<sub>2</sub>, CFO, CF<sub>2</sub>O, and FO exhibit maximums in the range of 30-50 % O<sub>2</sub> that is directly reflected on the behavior of the F atom density through the non-monotonic rates of R8, R14, R15, R20 and R22–R24.

Another important issue for the dry etching process analysis is the efficiency of the ion bombardment which determines the contribution of the physical etching pathway to the overall process rate. In the ion-assisted chemical reaction, the role of ion bombardment may include the sputtering of the native surface atoms, the ion-stimulated desorption of low-volatility reaction products, and the destruction of the fluorocarbon film. From Refs. [17, 18], it can be understood that the rate of the physical etching pathway is given by  $Y_S \Gamma_+$ , where  $\Gamma_+ \approx J_+/e$  is the total flux of the positive ions on the etched surface and  $Y_S$  is the ion-type-averaged sputtering yield. For the ion bombardment energy,  $\varepsilon_i < 500 \text{ eV}$ , one can assume  $Y_S$  to be proportional to the energy transferred by the incident ion to the surface atom [17]. Therefore, the physical etching pathway can be characterized by the ion energy flux  $\varepsilon_i \Gamma_+$ , where  $\varepsilon_i \approx e| -U_T - U_{dc}|$ . From Fig. 1(c), it can be seen that the parameter  $-U_{dc}$  increases toward O<sub>2</sub>-rich plasmas in the range of 137-153 V. The weakly increasing  $\varepsilon_i$  compensates for the fall of  $\Gamma_+$ , so that the parameter  $\varepsilon_i \Gamma_+$  keeps a near-to-constant value for 0-50% O<sub>2</sub>. Therefore, the substitution of Ar for O<sub>2</sub> in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar gas mixture has no noticeable influence on the efficiency of the physical etching pathway.

Finally, we would like to pay the attention to some relative parameters which characterize the influence of both chemical and physical effects on the dry etching kinetics in the given gas system. The opposite changes in F and CF<sub>x</sub> densities mentioned by Fig. 2 result in the F/CF<sub>x</sub> flux ratio of 8-13000 for 0-50% O<sub>2</sub>. Additionally, the ion/CF<sub>x</sub> and O/CF<sub>x</sub> flux ratios also increase toward O<sub>2</sub>-rich plasma by more than two orders of magnitude, in the ranges of 0.6-98 and 0-795, respectively. All these mean that the substitution of Ar for O<sub>2</sub> creates a favorable condition for etching, but not for polymerization. Therefore, as the O<sub>2</sub> fraction in a feed gas increases, one can expect the higher etching rates together with lower residues of the FC polymer on the etched surface.

#### REFERENCES

1. **Rosnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D.** Handbook of plasma processing technology. Noyes Publications, Park Ridge. 1990. 338 p.
2. **Rooth J.R.** Industrial Plasma Engineering. Philadelphia: IOP Publishing LTD. 1995. 620 p. DOI: 10.1201/9781420050868.

3. **Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.** Dry etching for VLSI. New-York: Plenum Press. 1991. 490 p. DOI: 10.1007/978-1-4899-2566-4.
4. **Wolf S., Tauber R.N.** Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press. 2000. 416 p.
5. **Kimura T., Noto M.** Experimental study and global model of inductively coupled CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> discharges. *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303. DOI: 10.1063/1.2345461.
6. **Plumb I.C., Ryan K.R.** A model of chemical processes occurring in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> discharges used for plasma etching. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1986. V. 6. P. 205-230. DOI: 10.1007/BF00575129.
7. **Venkatesan S.P., Trachtenberg I., Edgar T.F.** Modeling of silicon etching CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. N 7. P. 2280-2290. DOI: 10.1149/1.2086928.
8. **Schoenborn P., Patrick R., Baltes H.P.** Numerical simulation of a CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasma and correlation with spectroscopic and etch rate data. *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136. N 1. P. 199-205. DOI: 10.1149/1.2096585.
9. **Kim M., Min N.-K., Efremov A., Lee H.W., Park C.-S., Kwon K.-H.** Model-based analysis of the silica glass film etch mechanism in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> inductively coupled plasma. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2008. V. 19. P. 957-964. DOI: 10.1007/s10854-007-9425-z.
10. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl<sub>2</sub>/X (X=Ar, He, N<sub>2</sub>) Inductively Coupled Plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. D777-D782.
11. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X=Ar, He, N<sub>2</sub>) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. H574-H579. DOI: 10.1149/1.3362943.
12. **Johnson E.O., Malter L.** A floating double probe method for measurements in gas discharges. *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 58-70. DOI: 10.1103/PhysRev.80.58.
13. **Sugavara M.** Plasma etching: Fundamentals and applications. New York: Oxford University Press. 1998. 469 p.
14. **Lim N., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.** On the etching characteristics and mechanisms of HfO<sub>2</sub> thin films in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar and CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasma for nano-devices. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 14. N 12. P. 9670-9679. DOI: 10.1166/jnn.2014.10171.
15. **Lee J., Efremov A., Lee J., Yeom G.Y., Kwon K.-H.** Silicon surface modification using C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>+O<sub>2</sub> plasma for nano-imprint lithography. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. N 11. P. 8749-8755. DOI: 10.1166/jnn.2015.11511.
16. **Bose D., Rauf S., Hash D.B., Govindan T.R., Meyyappan M.** Monte Carlo sensitivity analysis of CF<sub>2</sub> and CF radical densities in a c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2004. V. 22. P. 2290-2298. DOI: 10.1116/1.1795826.
17. **Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H.** Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in Cl<sub>2</sub>+HBr etching of polysilicon. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2002. V. 20. P. 2106-2118. DOI: 10.1116/1.1517993.
18. **Gray D.C., Tepermeister I., Sawin H.H.** Phenomenological modeling of ion enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. V. 11. P. 1243-1257. DOI: 10.1116/1.586925.

Поступила в редакцию 31.10.2016

Принята к опубликованию 12.01.2017

Received 31.10.2016

Accepted 12.01.2017

**Для цитирования:**

Матвейчук Ю.В. ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне рН. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 56–63.

**For citation:**

Matveichuk Yu.V. FTIR-spectroscopic investigation of sodium tungstate and sodium molybdate solutions in wide range of pH. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 56–63.

УДК: 543.422.3-74:546.776:546.786

**Ю.В. Матвейчук**

Юлия Владимировна Матвейчук

Кафедра аналитической химии, Белорусский государственный университет, химический факультет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Республика Беларусь, 220030

E-mail: yu\_matveychuk@mail.ru

**ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА И МОЛИБДАТА НАТРИЯ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ рН**

*Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучены водные растворы  $Na_2WO_4$  и  $Na_2MoO_4$  с концентрацией 0,1 моль/л в широком интервале значений фактора кислотности  $Z$  (рН). Установлено, что гидролитические и поликонденсационные процессы протекают более глубоко в растворах вольфрама натрия.*

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, молибдат натрия, вольфрамат натрия

UDC: 543.422.3-74:546.776:546.786

**Yu.V. Matveichuk**

Yulya V. Matveichuk

Department of Analytical Chemistry, Belorussian State University, Chemical Faculty, Leningradskaya st., 14, Minsk, 220030, Republic of Belarus

E-mail: yu\_matveychuk@mail.ru

**FTIR-SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SODIUM TUNGSTATE AND SODIUM MOLYBDATE SOLUTIONS IN WIDE RANGE OF pH**

*A FTIR spectroscopic study of aqueous solutions of sodium tungstate and molybdate (solution concentration was 0.1 mol/l) over a wide pH range (factor (level) of acidity  $Z$ ,  $Z = C(H^+)/C(WO_4^{2-})$  or  $Z = C(H^+)/C(MoO_4^{2-})$ ) was carried out. In solutions of sodium tungstate complex frequency band at 885-865  $cm^{-1}$  corresponding to the stretching vibrations  $\nu(W-O-W)$  was fixed. The frequency bands of 1720-1700  $cm^{-1}$ , 990, 985 and 1025  $cm^{-1}$  corresponding to bending vibrations  $\delta(W-OH)$  were fixed that indicates a significant change in composition of the solution as a result of hydrolytic and polycondensation processes. The sodium molybdate solution has not bands corresponding to the stretching vibrations  $\nu(Mo-O-Mo)$ . Only the characteristic bands of the deformation vibrations  $\delta(Mo-OH)$  were recorded. The low intensity complex band in the area of 885-865  $cm^{-1}$  corresponding to the stretching vibrations  $\nu(W-O-W)$  even for freshly prepared 0.1 mol/l sodium tungstate*

*solution was appeared as well as the band at 1720-1700  $\text{cm}^{-1}$  attributed to deformation vibrations  $\delta(\text{W-OH})$  that indicates a fast change in the solution composition. For solutions of sodium molybdate bands of stretching vibrations  $\nu(\text{Mo-O-Mo})$  are fixed at a pH less than 6 after standing for several days. With Hydra/Medusa program diagrams of distribution of molybdate and tungsten particle depending on the pH were calculated. In relatively dilute solutions, the diagrams received with Hydra/Medusa program showed the only protonated (monomeric) form of molybdate ions, where as in the sodium tungstate solution until pH of 9  $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$  and  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  particles exist that agrees with the results of IR spectroscopy. The results of IR spectroscopy and modeling with Hydra/Medusa program will be used to support the pH operating range for molybdate and tungstate-selective electrodes, since they are an important feature of any analytical ion-selective electrodes. For tungstate-selective electrode it is necessary to maintain the pH less than 9, for molybdate-selective electrode less than 8 (with dilute ammonia). Considering the changes in the composition of sodium molybdate and tungstate solutions, for the design of molybdate and tungstate-selective electrodes the freshly prepared solutions have to be only used, rather than stored for more than two days.*

**Key words:** IR spectroscopy, sodium molybdate, sodium tungstate, equilibrium, ion-selective electrodes

## ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам, молибден и их соединения широко применяются в промышленности, в связи с чем увеличивается их содержание в сточных водах и, как следствие, в природных объектах. Соединения молибдена в высшей степени окисления (VI) являются токсичными (ПДК в водоемах 0,5 мг/л), поэтому с этой точки зрения своевременный контроль за содержанием молибдена (VI) в сточных водах и природных объектах является важной экологической задачей. Считается, что соединения вольфрама (VI) являются менее токсичными.

Наиболее часто для определения молибдена используют колориметрический роданидный метод, имеющий высокую точность, но непригодный для определения молибдена (VI) в присутствии окрашенных ионов и вольфрама (VI), что предполагает введение дополнительных операций, а это, в свою очередь, затрудняет и замедляет анализ.

Физико-химические методы определения молибдена (VI) и вольфрама (VI) используются редко, т.к. предполагают использование дорогостоящего оборудования (атомно-эмиссионный или атомно-абсорбционный спектрометры), что не всегда экономически обоснованно. Из большого числа физико-химических методов анализа ионметрии относится к наиболее простым и доступным в аппаратурном оформлении методам анализа.

Однако, разработка ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ , сопряжена с определенными трудностями, связанными со сложным строением соединений вольфрама и молибдена в растворе, а также изменением этого строения, т.к. возможно образование различных изо-

и полисоединений [1], в связи с чем оказывается затруднительным определение концентрации  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионов, надежное получение аналитических характеристик этих ИСЭ и длительного срока эксплуатации ИСЭ.

В современных работах [2-4] по созданию  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ не приводится информации о состоянии молибдена (VI) и вольфрама (VI) в растворе и его влиянии на работу ИСЭ. Кроме того, приведенные в [2-4] рабочие диапазоны pH для таких ИСЭ (5,0-7,0; 6,0-9,0; 5,4-10,5) вызывают некоторые сомнения, поскольку кислая среда способствует полимеризации  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионов.

Вместе с тем, нами совместно с кафедрой аналитической химии БГУ (Минск) предпринята попытка создания  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Для более успешного развития этого направления необходимо детальное изучение состояния  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионов в водном растворе в зависимости от pH.

В работах [1, 5-7] для исследования водных растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  чаще всего использовался метод кислотно-основного потенциометрического титрования, по результатам которого и с помощью математического моделирования предлагались многочисленные уравнения, описывающие равновесия в растворах, а также вероятностные структуры различных полиионов.

В работе [5] методом pH-потенциометрического титрования изучено состояние молибдат-ионов в солянокислом растворе в диапазоне pH от 1,9 до 7,0. Обзорная информация о состоянии молибдат-ионов в растворах с pH от 0,2 до 6,5 в широком диапазоне концентраций (от 0,1 до

$1 \cdot 10^{-4}$  моль/л), о полисоединениях Mo(VI) и W(VI) приведена в [6, 7].

Большое число работ [8-13] посвящено изучению кристаллических молибдат-, вольфраматсодержащих соединений: молибдатов тербия, лантана, эрбия [8, 9]; гетерополисоединений  $Ni_{1,5}H[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12,5H_2O$  и  $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$  [10]; изополивольфраматов кальция  $Ca_5(HW_7O_{24})_2 \cdot 16H_2O$  и  $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$  [11]; гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция [12]; гетерополигексавольфрамоникелатов (II) и паравольфраматов кобальта (II) [13] методами ЭПР, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, ДТА, ИК-спектроскопии [14].

Информация по ИК-спектроскопическому исследованию водных растворов представлена не столь широко.

В [15] приводятся данные по электролитическим свойствам растворов  $Na_2MoO_4$ , изученным с помощью электромембранной обработки растворов и кондуктометрии в сочетании с ИК-спектроскопией, что предполагает наличие большего набора приборов и более сложной подготовки перед ИК-спектрометрическими определениями, что не всегда целесообразно.

Данное ИК-спектроскопическое исследование необходимо для определения рабочих диапазонов pH для  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$ -ИСЭ и их теоретического обоснования, т.к. они являются важной аналитической характеристикой любых ИСЭ. В качестве метода исследования была выбрана достаточно экспрессная и информативная ИК-спектроскопия. Записывали ИК спектры для 0,1 моль/л растворов в очень широком диапазоне pH по оригинальной методике [16]. Эта концентрация является верхним порогом, при котором ведутся работы с  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$ -ИСЭ и которая представляет наибольший интерес, т.к. согласно [1] с увеличением концентрации  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  возрастает вероятность образования полиионов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры водных растворов регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел  $2300-500 \text{ см}^{-1}$  и обрабатывали с помощью прикладной программы СпектраЛЮМ (спектральное разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$ ).

Для записи ИК спектров использовали экспрессную методику [16]. Суть метода состоит в регистрации фонового спектра матрицы-носителя (полимерная пленка, прозрачная в ИК диапазоне),

регистрации спектра образца, нанесенного на матрицу-носитель, и получения спектра исследуемого вещества по разности двух вышеуказанных спектров. Пленка должна иметь микрорельеф с глубиной не более 25 мкм на одной стороне. Для записи ИК спектров водных растворов тонкую пленку раствора помещали между листами полимерной пленки, которые, в свою очередь, зажимали между пластинками-магнитами с круглыми отверстиями, помещаемыми по ходу светового луча.

Использовали следующие вещества: молибдат натрия 2-водный «ч.д.а.», вольфрамат натрия 2-водный «х.ч.», соляная кислота «х.ч.». Хлорид-ионы из соляной кислоты не дают в исследуемом диапазоне частот характеристических полос. ИК спектры записывали для свежеприготовленных растворов  $Na_2WO_4$  и  $Na_2MoO_4$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отнесение найденных колебательных частот проводили, исходя из известных принципов [17] и некоторых экспериментальных данных, приведенных в работах [5, 8-15, 18, 19]. На рис. 1 представлены ИК спектры растворов  $Na_2WO_4$ , кристаллического  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  и их расшифровка (табл. 1).

Следует отметить, что в системах  $H^+ - MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}) - H_2O$  кислотность среды правильнее характеризовать не величиной pH, а степенью кислотности  $Z$  ( $Z = C(H^+)/C(MeO_4^{2-})$ ), т.к. pH является функцией не только  $Z$ , но и констант диссоциации протонированных форм, температуры, концентрации и др. Напротив,  $Z$  – величина независимая и может с большей точностью задаваться непосредственно в ходе эксперимента [1].

Из полученных результатов видно (рис. 1, табл. 1), что даже в свежеприготовленном 0,1 моль/л растворе  $Na_2WO_4$  проявляются сложные полосы низкой интенсивности в области  $885-865 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\nu(W-O-W)$ , а также полоса в области  $1720-1700 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям  $\delta(W-OH)$ , что указывает на изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов.

В ИК спектрах (рис. 1 (10, 11)) не зафиксировано полос в диапазоне  $865-885 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к  $\nu(W-O)$  в мостиковых группах  $W-O-W$ . В ИК спектре (рис. 1 (9)) полоса  $870 \text{ см}^{-1}$  проявляется очень слабо. Согласно [1] при pH менее 4,5 в растворе образуются частицы со следующим строением  $W(OH)_6$ , а при pH менее 2,5 –  $WO_3 \cdot nH_2O$ , т.е. разрушаются полиионные структуры.

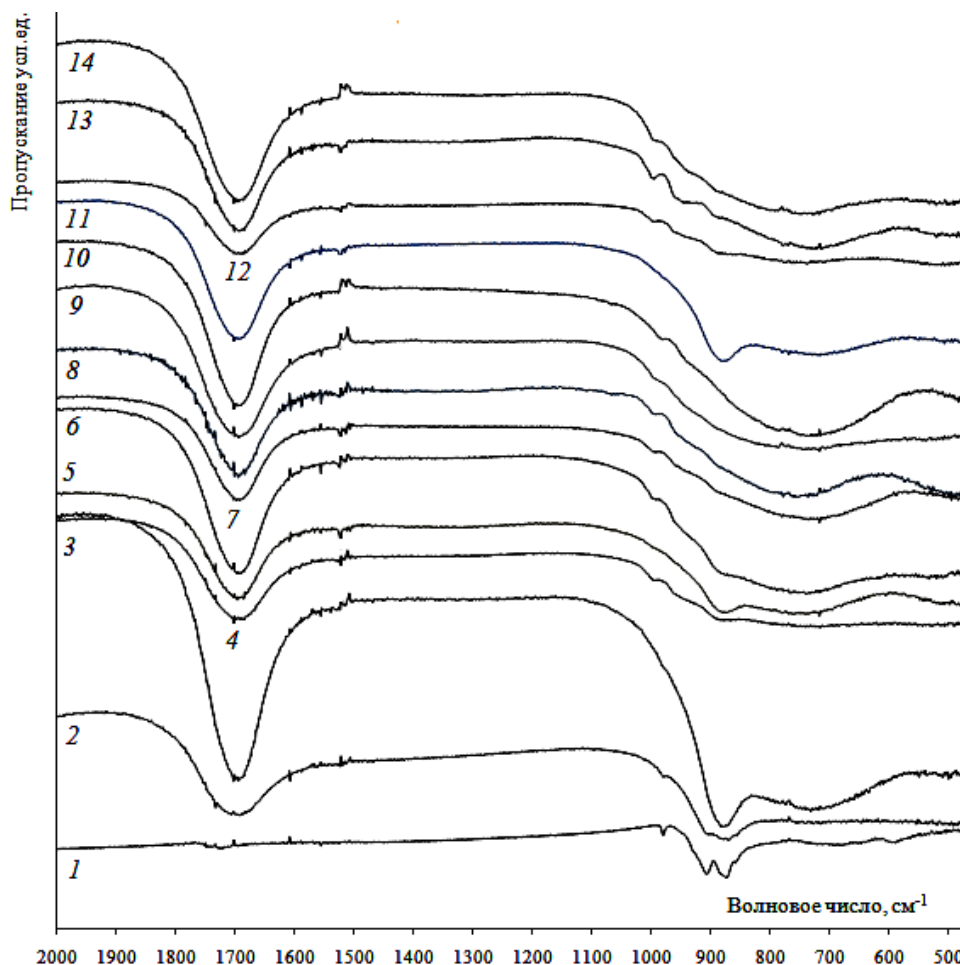


Рис. 1. ИК спектры кристаллического  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1), 2 – 0,1 моль/л (pH = 9,19) и 0,1 моль/л растворов: 3 – Z = 0,25 (pH = 8,96), 4 – Z = 0,5 (pH = 8,80), 5 – Z = 0,75 (pH = 8,26), 6 – Z = 1,0 (pH = 8,13), 7 – Z = 1,14 (pH = 7,89), 8 – Z = 1,29 (pH = 7,48), 9 – Z = 1,42 (pH = 5,97), 10 – Z = 1,67 (pH = 4,54), 11 – Z = 2,0 (pH = 2,20); 0,2 моль/л растворов: 12 – Z = 0,5 (pH = 8,86), 13 – Z = 1,0 (pH = 8,20), 14 – Z = 1,14 (pH = 7,94)

Fig. 1. IR spectra of crystalline  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1), 2 – 0.1 mol/l (pH = 9.19) and 0.1 mol/l solutions: 3 – Z = 0.25 (pH = 8.96), 4 – Z = 0.5 (pH = 8.80), 5 – Z = 0.75 (pH = 8.26), 6 – Z = 1.0 (pH = 8.13), 7 – Z = 1.14 (pH = 7.89), 8 – Z = 1.29 (pH = 7.48), 9 – Z = 1.42 (pH = 5.97), 10 – Z = 1.67 (pH = 4.54), 11 – Z = 2.0 (pH = 2.20); 0.2 mol/l solutions: 12 – Z = 0.5 (pH = 8.86), 13 – Z = 1.0 (pH = 8.20), 14 – Z = 1.14 (pH = 7.94)

**Таблица 1**  
**Характеристика ИК спектров кристаллического  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  при различных значениях Z\***  
**Table 1. Characteristic of IR spectra of crystalline  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solutions for various values of Z\***

Образец	Полосы, $\text{cm}^{-1}$	Отнесение	Лит.
1-14	1720, 1700, 1690 оч. сил.	$\delta(\text{W}-\text{OH})$	[7, 8]
11	1025 (перегиб)		
4-9, 13, 14	990, 985 сл., оч. сл., 985 (плечо)	$\delta(\text{W}-\text{OH})$	[9, 10]
1-3, 10, 12	965, 960 ср. или оч. сл.	$\nu(\text{W}=\text{O})$	[7-11]
1, 13, 14	950 (перегиб)		
1, 4-10, 13, 14	925 (оч. сл., плечо), 930, 935 оч. сл.	$\nu_1(\text{WO}_4^{2-})$	[6]
1, 2	910 ср., сл.		

1	885 (перегиб)	$\nu(\text{W}-\text{O})$ в мостиковых группах $\text{W}-\text{O}-\text{W}$	[1, 6-12]
1-9, 12-14	880, 870, 865 ср., сл.		
1, 2	854, 847 (плечо)	$\nu_3(\text{WO}_4^{2-})$	
1	580 сл.	$\nu(\text{W}-\text{O})$ в мостиковых группах $\text{W}-\text{O}-\text{W}$	[8-11]

Примечание: \*Z – фактор (степень) кислотности,  $Z = \text{C}(\text{H}^+)/\text{C}(\text{WO}_4^{2-})$   
 Note: \*Z – factor (level) of acidity,  $Z = \text{C}(\text{H}^+)/\text{C}(\text{WO}_4^{2-})$

Результаты моделирования равновесий в растворе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  с помощью программы «Hydra/Medusa» [20] представлены на рис. 2.



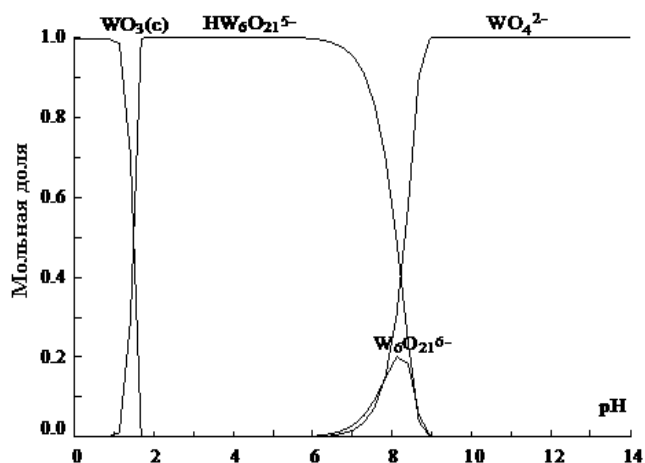


Рис. 2. Диаграмма распределения вольфраматсодержащих частиц в растворе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $C=0,1$  моль/л) в координатах мольная доля – pH раствора

Fig. 2. The distribution diagram of tungsten-containing particles in  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solution ( $C = 0.1$  mol/l) in the coordinates of the mole fraction – pH

Диаграмма распределения (рис. 2) построена исходя из имеющихся в базе данных программы констант образования вольфраматсодержащих частиц. Видно, что при pH более 9,0 в растворе доминируют ионы  $\text{WO}_4^{2-}$ , при pH менее 9,0 в растворе накапливаются полианионы  $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$  и их протонированная форма  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , что в ИК спектрах находит отражение в появлении полос, характерных для валентных колебаний  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ , а также полос 990, 985, 1025  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для деформационных колебаний  $\delta(\text{W}-\text{OH})$ .

В работе [1] сообщается, что существование моновольфрамат-ионов возможно только при pH более 10, однако при работе с  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ на основе высших ЧАС следует избегать подщелачивания (особенно растворами  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ), поскольку это способствует поглощению  $\text{CO}_2$ .

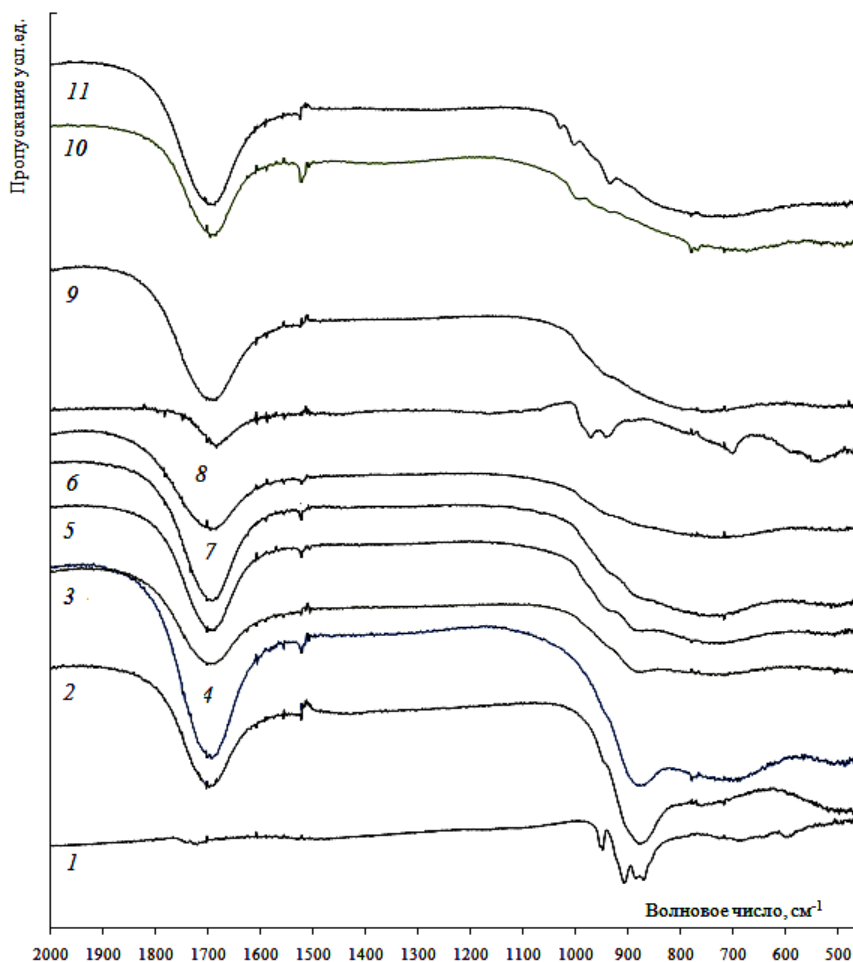


Рис. 3. ИК спектры кристаллического  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и 0,1 моль/л растворов: 2 – pH=9,26, 3 – Z = 0,25 (pH=7,70), 4 – Z = 0,5 (pH=7,26), 5 – Z = 0,75 (pH=6,93), 6 – Z = 1,0 (pH=6,59), 7 – Z = 1,14 (pH=6,29), 8 – Z = 1,29 (pH=5,80) – старение в течение 5 суток, 9 – Z = 1,42 (pH=5,17), 10 – Z = 1,67 (pH=3,48), 11 – Z = 2,0 (pH=2,16)

Fig. 3. IR spectra of crystalline  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) and 0.1 mol/l solutions: 2 – pH=9.26, 3 – Z = 0.25 (pH=7.70), 4 – Z = 0.5 (pH=7.26), 5 – Z = 0.75 (pH=6.93), 6 – Z = 1.0 (pH=6.59), 7 – Z = 1.14 (pH=6.29), 8 – Z = 1.29 (pH=5.80) – the aging for 5 days, 9 – Z = 1.42 (pH=5.17), 10 – Z = 1.67 (pH=3.48), 11 – Z = 2.0 (pH=2.16)

Карбонаты оказывают сильное мешающее влияние на определение ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ .

На рис. 3 представлены ИК-спектры растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , кристаллического  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их расшифровка (табл. 2).

В спектрах кристаллических  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, 3) не зафиксировано высокоинтенсивных полос деформационных колебаний кристаллизационной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в области около  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  [17], что указывает на структурный характер воды в исходных солях.

Сообщается [1], что в относительно разбавленных растворах наблюдаются только протонированные (мономерные) формы молибдена (VI), что согласуется с диаграммой распределения молибдатсодержащих частиц (рис. 4) и результатами ИК-спектроскопии (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Характеристика ИК спектров кристаллического  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  при различных значениях  $Z^*$

Table 2. Characteristic of IR spectra of crystalline  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  solutions for various values of  $Z^*$

Образец	Полосы, $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Лит.
1-11	1700 оч. сил., 1720 сл., шир.	$\delta(\text{Mo-OH})$	[14]
8, 10, 11	1030 ср., 1025, 1020 сл.		
4, 5, 8, 10, 11	1000, 985 сл., 990 ср.		
10, 11	970 оч.сл.		
1, 10	950 дуплет	$\nu_1(\text{MoO}_4^{2-})^{**}$	[6, 15]
1-11	925, 938, 930 сл., оч.сл., плечо		
1	904 сил.	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$	[14]
8	885		
1-6	865 сил., сред., сл.		
1	853 оч.сл.	$\nu_3(\text{MoO}_4^{2-})$	[6, 15]
1, 8	700, 680	$\nu(\text{Mo-O})$ искаженного тетраэдра $\text{MoO}_4^{2-}$	[17]
1, 8	635, 600, 586, 550 сл., ср.	Либрационные колебания воды***	[6]

Примечание:  $*Z$  – фактор кислотности,  $Z=C(\text{H}^+)/C(\text{MoO}_4^{2-})$ ,  $**$  950, 938, 930, 925  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания искаженных ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 904  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания неискаженных ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  [8],  $***$  Вода связана водородными связями с  $\text{MoO}_4^{2-}$

Note:  $*Z$  – factor (level) of acidity,  $Z=C(\text{H}^+)/C(\text{MoO}_4^{2-})$ ,  $**$  950, 938, 930, 925  $\text{см}^{-1}$  – stretching vibrations of distorted ions of  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions, 904  $\text{см}^{-1}$  – stretching vibrations undistorted ions of  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions [8],  $***$ Water bonded by hydrogen bonds with  $\text{MoO}_4^{2-}$

В то же время авторы [5] сообщают, что в молибдатсодержащих растворах при pH от 7,0 до 2,0 присутствуют частицы  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ,  $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$ , тогда как авторы [9] сообщают, что при pH не менее 6,5 в растворе преобладают ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Очевидно, что результаты эксперимента сильно зависят от его условий.

Для свежеприготовленных растворов в ИК-спектрах (рис. 3) не зафиксировано полос, характерных для мостиковых колебаний  $\text{Mo-O-Mo}$ . При стоянии подкисленных растворов происходит углубление гидролитических и конденсационных процессов, что заметно отражается на ИК-спектре (рис. 3, спектр 8), в котором появляется полоса валентных колебаний  $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ . Учитывая это обстоятельство, при разработке  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ используются только свежеприготовленные растворы, хранящиеся не более двух суток. При работе с  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ИСЭ удается получать более воспроизводимые результаты, чем с  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ, одной из причин этого, по-видимому, можно считать не столь быстрое протекание поликонденсационных и гидролитических процессов.  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ на основе высших ЧАС имеют близкий к теоретическому наклон электродной функции 27-28 мВ/декаду, т.е. потенциалопределяющими являются двухзарядные ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ . В случае необходимости для  $\text{WO}_4^{2-}$ -ИСЭ поддерживали pH не более 9,0, для  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ИСЭ – не более 8 (с помощью разбавленного раствора аммиака).

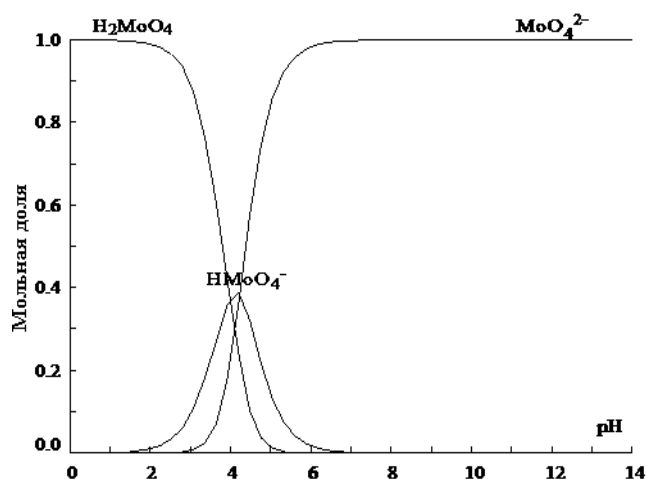


Рис. 4. Диаграмма распределения молибдатсодержащих частиц в растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $C=0,1$  моль/л) в координатах мольная доля – pH раствора

Fig. 4. The distribution diagram of tungsten-containing particles in  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  solution ( $C = 0.1$  mol/l) in the coordinates of the mole fraction – pH

## ВЫВОДЫ

Проведено ИК-спектроскопическое исследование водных растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $C = 0,1$  моль/л) в широком интервале pH (фактора кислотности  $Z$ ). В растворах  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  зафиксированы сложные полосы в области  $885\text{--}865\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\nu(\text{W--O--W})$ , полосы в области  $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ,  $990$ ,  $985$ ,  $1025\text{ см}^{-1}$  относящиеся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{W--OH})$ , что указывает на существенное изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов. В

растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям  $\nu(\text{Mo--O--Mo})$ , зафиксированы только полосы характерные для деформационных колебаний  $\delta(\text{Mo--OH})$ . Для растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  полосы  $\nu(\text{Mo--O--Mo})$  зафиксированы при pH менее 6 после стояния в течение нескольких суток.

*Автор выражает благодарность инженеру ресурсного центра учреждения образования «Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова» (Беларусь) Максе Ларисе Павловне за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книж. изд-во. 1977. 168 с.
2. Wang J., Wang L., Han Yu., Jia J., Jiang L., Yang W., Sun Q., Lv H. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate(VI). *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 589. N 1. P. 33–38.
3. Polyakov E.V., Manakova L.I., Maksimova L.G., Gyrdasova O.I. Tungstate-Selective Electrode. *J. Anal. Chem.* 2002. V. 57. N 5. P. 452–455.
4. Gupta V.K., Chandra S., Chauhan D.K., Mangla R. Membranes of 5,10,15,20-Tetrakis(4-Methoxyphenyl) Porphyrinatocobalt (TMOPP-Co) (I) as  $\text{MoO}_4^{2-}$  - Selective Sensors. *Sensors.* 2002. V. 2. N 5. P. 164–173.
5. Сибиркин А.А., Замятин О.А., Чурбанов М.Ф. Взаимное превращение изополисоединений молибдена(VI) в водном растворе. *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского.* 2008. № 5. С. 45–51.
6. Храменкова А.В. Получение композиционных и полимеримобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза. Дис. ... к.т.н. Новочеркасск: Южно-рос. гос. политех. ун-т им. М.И. Платова. 2014. 245 с.
7. Свиненко С.В. Соединения молибдена (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в водных растворах некоторых оксикислот. Дис. ... к.х.н. Казань: Казан. гос. ун-т. 2003. 147 с.
8. Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Пирумян Г.П., Власов В.К., Кирюхин О.В. Физико-химические и термоллюминесцентные характеристики молибдата тербия и его применение в дозиметрии. *Хим. ж. Армении.* 2004. Т. 57. № 4. С. 36–40.
9. Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К. Синтез и свойства простых гидромolibдатов редкоземельных элементов. *Хим. ж. Армении.* 2002. Т. 55. № 3. С. 67–73.
10. Розанцев Г.М., Радио С.В., Гумерова Н.И., Баумер В.Н., Шишкин О.В. Фазообразование в системе  $\text{Ni}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$  ( $Z=1,00$ ). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата(2+) натрия  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 50. № 2. С. 311–319.
11. Розанцев Г.М., Радио С.В., Загальская Е.Ю. Синтез паравольфраматов кальция. *Наукові праці Донецького нац. техн. унів. Серія: «Хімія і хімічна технологія».* Вип. 134 Донецьк: ДонНТУ. 2008. С. 47–53.

## REFERENCES

1. Mokhosoev M.V., Shevtsova N.A. The state of molybdenum and tungsten ions in aqueous solutions. Ulan-Ude: Buryatsk Book Publishing. 1977. 168 p (in Russian).
2. Wang J., Wang L., Han Yu., Jia J., Jiang L., Yang W., Sun Q., Lv H. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate(VI). *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 589. N 1. P. 33–38.
3. Polyakov E.V., Manakova L.I., Maksimova L.G., Gyrdasova O.I. Tungstate-Selective Electrode. *J. Anal. Chem.* 2002. V. 57. N 5. P. 452–455.
4. Gupta V.K., Chandra S., Chauhan D.K., Mangla R. Membranes of 5,10,15,20-Tetrakis(4-Methoxyphenyl) Porphyrinatocobalt (TMOPP-Co) (I) as  $\text{MoO}_4^{2-}$  - Selective Sensors. *Sensors.* 2002. V. 2. N 5. P. 164–173.
5. Sibirkin A.A., Zamyatin O.A., Churbanov M.F. Mutual transformation of molybdenum (VI) isopolycompounds in aqueous solution. *Vestn. Nizhegorod. un-ta. name. N.I. Lobachevsky.* 2008. N 5. P. 45–51 (in Russian).
6. Khramenkova A.V. Preparation of composite and polymer-immobilized catalytically active oxide coatings by non-stationary electrolysis. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Novocherkassk: Yuzhno-ros. gos. politekh. un-t im. M.I. Platova. 2014. 245 p. (in Russian).
7. Svintenk S.V. Molybdenum (V), molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds in aqueous solutions of some oxyacids. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Kazan: Kazan. gos. un-t. 2003. 147 p. (in Russian).
8. Nersisyan L.G., Babayan G.G., Pirumyan G.P., Vlasov V.K., Kiryukhin O.V. Physico-chemical and thermo luminescent parameters of molybdatum of terbium and its application in dosimetry. *Chem. J. Armenia.* 2004. V. 57. N 4. P. 36–40 (in Russian).
9. Nersisyan L.G., Babayan G.G., Grigoryan S.K. Synthesis and properties of simple hydromolibdats of rare earth elements. *Chem. J. Armenia.* 2002. V. 55. N 3. P. 67–73 (in Russian).
10. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.V. Phase formation in system  $\text{Ni}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$  ( $Z=1,00$ ). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungstatonickelate (2+)  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . *J. Struct. chem.* 2009. V. 50. N 2. P. 311–319 (in Russian).
11. Rozantsev G.M., Radio S.V., Zagalskaya E.Yu. Synthesis of calcium paratungstate. *Naukovi pratsi of Donetsk nat. tehn. univ. Seriya «Khimiya i khimichna tehnologiya».* V. 134. Donetsk: Donetsk National Technical University. 2008. P. 47–53 (in Russian).

12. Гумерова Н.И., Касьянова Е.В., Нотич А.В., Розанцев Г.М., Радио С.В. Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов(II) европия и лютеция. *Вісник Донец. Нац. унів. Сер. А: Природ. науки*. 2013. № 2. С. 118–122.
13. Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцев Г.М., Радио С.В. Образование полиоксометаллат-анионов подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов Co(II) и Ni(II). *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 1. 2012. № 5. С. 73–85.
14. Базарова Ц.Т., Сарапулова А.Е., Базаров Б.Г. Колебательные спектры тройных молибдатов таллия, двухвалентных металлов и циркония. *Вестн. Бурят. гос. ун-та*. 2011. № 3. С. 3–7.
15. Дуленин А.П., Лохова Н.Г., Пирматов Э.А., Пирматов А.Э., Матюшкин А.В., Шоинбаев А.Т. Влияние строения молибдатов на электролитические свойства их растворов. *Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. хим.* 2007. № 3. С. 78–82.
16. Макс Л.П., Томов А.В., Марков П.И. Патент ВУ 11876 С1. 2009.
17. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
18. Троицкая И.Б., Гаврилова Т.А. Нанопластины h-WO<sub>3</sub>: синтез, микроморфология, характеристика. *Письма о материалах*. 2011. Т. 1. С. 65–69.
19. Шурдумов Г.К. Синтез молибдата и вольфрамата свинца в расплавах систем [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]эвт.-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> [(K,Na,Pb //NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>)]. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 91–96.
20. Hydra/Medusa. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
12. Gumerova N.I., Kasyanov E.V., Notich A.V., Rozantsev G.M., Radio S.V. Synthesis and surface morphology of europium and lutetium heteropolyhexatungstonickelats(II). *Vestn. Donetsk Nat. univ. Ser. A: Sci. nature*. 2013. N 2. P. 118–122 (in Ukraine).
13. Gumerova N.I., Semenova K.A., Rozantsev G.M., Radio S.V. Formation of polyoxometalate Anions in Acidified Aqueous Solutions of Sodium Tungstate in the Presence of Co(II) and Ni(II). *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 1. 2012. N 5. P. 73–85 (in Russian).
14. Bazarova Ts.T., Sarapulova A.E., Bazarov B.G. Vibrational spectra of ternary molybdates of thallium, divalent metals and zirconium. *Vestn. Buryat. gos. un-ta*. 2011. N 3. P. 3–7 (in Russian).
15. Dulenin A.P., Lokhova N.G., Pirmatov E.A., Pirmatov A.E., Matyushkin A.V., Shoinbaev A.T. Influence of molybdates structure on the electrolytic properties of their solutions. *Proceedings Nat. Academy Sci. Rep. Kazakhstan. Ser. Khim.* 2007. N 3. P. 78–82 (in Russian).
16. Maxe L.P., Tomov A.V., Markov P.I. BY Patent N 11876 C1. 2009 (in Russiaan).
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley&Sons. 1986. 536 p.
18. Troitskaya I.B., Gavrilova T.A. Nanoplates of h-WO<sub>3</sub>: synthesis, micromorphology, characterization. *Pis'ma o Materialakh*. 2011. V. 1. P. 65–69 (in Russian).
19. Shurdumov G.K. Synthesis of molybdates and tungstates of lead in melts of [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]эвт.-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> [(K,Na,Pb//NO<sub>3</sub>,Mo(W)O<sub>4</sub>)] systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 91–96 (in Russian).
20. Hydra/Medusa. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.

Поступила в редакцию 15.11.2016  
Принята к опубликованию 11.01.2017

Received 15.11.2016  
Accepted 11.01.2017

**Для цитирования:**

Мухтарова З.М. Фазовые равновесия в системе YbTe – Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 64–67.

**For citation:**

Mukhtarova Z.M. Phase equilibrium in Ybte–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 64–67.

УДК 546.668.289.24

**З.М. Мухтарова**

Зияфат Мамед кызы Мухтарова

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, пр. Г. Джавида, 113, AZ1143

E-mail: iradam@rambler.ru

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ YbTe – Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>**

*Методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости изучена система YbTe – Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, которая является квазибинарным сечением тройной системы Ge–Te–Yb. Установлено, что диаграмма состояния системы является квазибинарной и относится к эвтектическому типу с монотектикой. Координаты эвтектики: состав 85 мол.% Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, температура 915 К.*

**Ключевые слова:** полупроводник, неквазибинарное, квазибинарное сечение, микротвердость, эвтектика, фазовая диаграмма

UDC: 546.668.289.24

**Z.M. Mukhtarova**

Ziyafat M. Mukhtarova

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, Javid Ave., 113, Baku, Az1143, Azerbaijan

E-mail: iradam@rambler.ru

**PHASE EQUILIBRIUM IN YbTe–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> SYSTEM**

*Study of properties of semiconductors developed in close connection with their technical applications. The present work was devoted to study of phase equilibria and character of interaction in YbTe–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> system. The section of YbTe–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> in ternary system Ge–Te–Yb is not only scientific, but also practical interest. The section of YbTe–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> was studied by methods of physical-chemical analysis: differential-thermal (DTA), high temperature differential-thermal (HTDT), X-ray phase, microstructural analysis (MSA), as well as measurement of density and micro hardness. DTA was performed with pyrometer HTP-75 in quartz ampoule pimpled off till 0.1333 Pa. HTDT was performed with HTDT-8m (T<sub>melt</sub> ≥ 1500–2000K) by analogical method. X-ray phase analysis was performed by powder method with X-ray diffractometer DRON-2 (CuK $\alpha$ -radiation with Ni-filter). MSA was performed with microscope MIM 8. Micro hardness of alloys*

*was measured with micro hardness tester PMT-3. Density of alloys was determined by pycnometer test. During investigations of the system we used germanium B-4, tellurium B-3, ytterbium Yb-1. Alloys were synthesized at 1450–1700 K temperature range and at this temperature ampoule was kept 5–6 h. Cooling was performed slowly. DTA shows that on thermograms of alloys of the system have two effects. Obtained effects are endothermic reversible. For confirming the data of DTA, microstructural analysis, as well as measurement of micro hardness were performed with X-ray analysis. As the data show, at the concentration of 15–80 mol% of  $Yb_3Ge_5$  monotectic conversion occurs which is confirmed with isothermal line at 1025 K. Thus, it was established that the section of  $4YbTe-Yb_3Ge_5$  is quasibinary cross-section of ternary system  $Ge-Te-Yb$  and its diagram is related to eutectic type with monotectics. Eutectic of the system  $4YbTe-Yb_3Ge_5$  corresponds to composition of 85% mol% of  $Yb_3Ge_5$  and temperature of 915 K.*

**Key words:** semiconductor, non-quasi binary, quasi binary sections, microhardness, eutectic, phase diagram

В последние годы требования техники к полупроводниковым материалам значительно возросли. Учение о свойствах полупроводников развивалось в тесной связи с их техническими применениями [1, 2].

Большая роль в создании перспективных материалов отводится полупроводниковым системам с участием теллуридов редкоземельных элементов.

Однако узость интервала рабочих температур, плавления и механической прочности ограничивают возможности их практического применения.

Для достижения указанной цели работы необходимо изучение фазовых равновесий и характера взаимодействий в системе  $YbTe - Yb_3Ge_5$  с построением фазовой диаграммы, определением областей гомогенности и новых полупроводниковых фаз.

Разрез  $YbTe - Yb_3Ge_5$  в тройной системе  $Ge - Te - Yb$  представляет не только научный, но и практический интерес.

**YbTe.** Эта система известна образованием одного соединения YbTe. Соединение YbTe авторы [3, 4] получили из элементов ампульным методом. Температура плавления YbTe = 2003 К. YbTe кристаллизуется в кубической сингонии типа NaCl, параметры решетки  $a = 6,37 \text{ \AA}$  [5].

**$Yb_3Ge_5$ .** Соединение  $Yb_3Ge_5$  плавится конгруэнтно при 1355 К и претерпевает полиморфное превращение  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  при 1200 К, существует в виде двух модификаций:  $\alpha-Yb_3Ge_5$  и  $\beta-Yb_3Ge_5$ . Соединение  $\alpha-Yb_3Ge_5$  имеет кристаллическую структуру типа  $Th_3Pb_5$ ,  $\beta-Yb_3Ge_5$  относится к гексагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 6,847$ ;  $c = 4,076 \text{ \AA}$ , пространственная группа (пр.гр.)  $R\bar{6}2m$ . Сингония  $Yb_3Ge_5$  гексагональная.

Для определения характера взаимодействия в тройной системе  $Ge - Te - Yb$  [6] были исследо-

ваны четыре квазибинарных разреза  $GeTe - YbTe$ ,  $GeTe - Yb_3Ge_5$  [7],  $Yb_3Ge_7Te_2 - Ge$ ,  $Yb_3Ge_7Te_2 - YbTe$  [8] и два неквазибинарных  $Ge_{0,79}Yb_{0,21} - Te$  [9] и  $[Yb_3Ge_5]_{0,45}[GeTe]_{0,55} - [Yb_3Ge_7Te_2]_{0,85}[6YbTe]_{0,15}$  [10].

Разрез  $YbTe - Yb_3Ge_5$  исследован методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), высокотемпературным дифференциально-термическим (ВДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также измерением плотности и микротвердости.

ДТА проводили на пирометре НТР-75 в откачанных до 0,1333 Па кварцевых ампулах: эталоном служил  $Al_2O_3$ . Скорость нагрева достигала  $9 - 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ .

ВДТА проводили на термоанализаторе марки ВДТА-8М ( $T_{пл} \geq 1500-2000 \text{ К}$ ) по аналогичной методике. Опыты проводили в среде гелия марки ВЧ. Чистота газа 99,999. Образцы для ВДТА готовили в виде прессованных штапиков диаметром  $5,7 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  и высотой около  $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . В качестве эталонного образца использовали штапик из молибдена. Скорость нагрева и охлаждения составляла 80 К/с.

РФА порошкообразных образцов проводили на рентгенодифрактометре ДРОН-2 на  $CuK\alpha$ -излучении с Ni-фильтром.

МСА проводили с помощью микроскопа МИМ-8 на предварительно приготовленных шлифах, полированных пастой ГОИ. Травителем служила смесь  $1n \text{ HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  в соотношении 2:1, время травления 10-15 с.

Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 0,15 н.

Плотность сплавов определяли пикнометрически, наполнителем служил толуол.

По результатам, полученным методами физико-химического анализа, построена диаграм-

ма состояния разреза  $\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$ , которая является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Ge} - \text{Te} - \text{Yb}$ .

При проведении исследования системы использовали германий марки В-4, теллур марки В-3, иттербий марки Итб-1.

Синтез сплавов проводили при температуре 1450-1700 К и при этой температуре ампула выдерживалась в течении 5-6 ч. Охлаждение проводилось медленно. Сплавы системы синтезировали взаимодействием стехиометрической смеси  $\text{Yb}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$  с применением вибрационного перемешивания, причем исходные компоненты ( $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ) дополнительно очищались зонной плавкой и вакуумной сублимацией.

После синтеза в ампуле не наблюдалось никаких следов непрореагировавших элементов. Полученные слитки для гомогенизации отжигались в течении 200 ч при 800 К. Однородность синтезированных слитков проверялась методами микроструктурного анализа. Все полученные сплавы системы устойчивы по отношению к воде.

После синтеза и отжига сплавы плотные, компактные, с большим содержанием германия серого цвета с металлическим блеском. Сплавы же, богатые иттербием, пористые и неустойчивые. Минеральные кислоты разлагают их на воздухе.

В таблице приведены составы, результаты ДТА и измерения микротвердости сплавов системы  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$ .

Таблица

Состав, результаты ДТА и измерения микротвердости сплавов разреза  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$   
Table. The composition and results of DTA and microhardness of alloys for section  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$

№	Состав, мол. %		Термические эффекты нагревания, К	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	
	$\text{YbTe}$	$\text{Yb}_3\text{Ge}_5$		$\text{YbTe}$	$\text{Yb}_3\text{Ge}_5$
1	100	—	2005	190	
2	90	10	915, 1025, 1600,	190	685
3	95	15	915, 1025, 1160	190	685
4	80	20	915, 1025, 1180	190	685
5	70	30	915, 1025	190	685
6	60	40	915, 1025	190	685
7	50	50	915, 1025	190	685
8	40	60	915, 1025	190	685
9	30	70	915, 1025	190	685
10	20	80	915, 1025	190	685
11	15	85	915	эвтектика	
12	10	90	910, 1100	—	685
13	5	95	910, 1250	—	685
14	0	100	1355	—	685

ДТА показывает, что на термограммах сплавов системы имеют по два эффекта. Полученные эффекты эндотермически обратимые.

В интервале концентраций 15 мол. %-80 мол. %  $\text{Yb}_3\text{Ge}_5$  химическое взаимодействие между  $\text{YbTe}$  и  $\text{Yb}_3\text{Ge}_5$  ограничено, что обусловлено большой областью расслаивания.

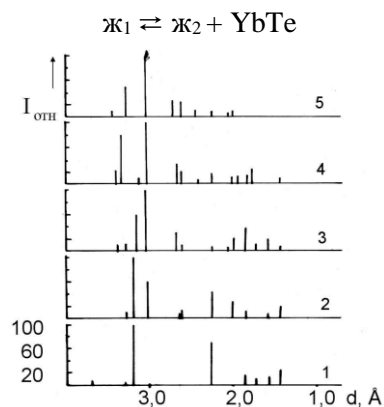


Рис. 1. Штрихдиаграмма сплавов разреза  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$ :  
1 –  $\text{YbTe}$ , 2 – 80 мол. %  $\text{YbTe}$ , 3 – 50 мол. %  $\text{YbTe}$ ,  
4 – 20 мол. %  $\text{YbTe}$ , 5 –  $\text{Yb}_3\text{Ge}_5$

Fig. 1. Stick-diagram of alloys of  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$  section:  
1 –  $\text{YbTe}$ , 2 – 80 mol. % of  $\text{YbTe}$ , 3 – 50 mol. % of  $\text{YbTe}$ ,  
4 – 20 mol. % of  $\text{YbTe}$ , 5 –  $\text{Yb}_3\text{Ge}_5$

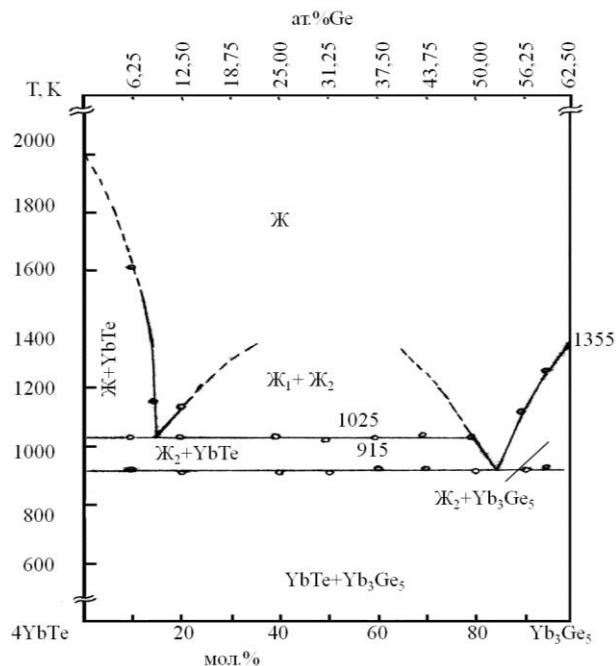


Рис. 2. Диаграмма состояния разреза  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$   
Fig. 2. State diagram of  $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$  section

Микроструктура отожженных сплавов показывает, что они двухфазные. Значение микротвердости темной фазы 190 кг/мм<sup>2</sup> ( $\text{YbTe}$ ), светлой 685 кг/мм<sup>2</sup> ( $\text{Yb}_3\text{Ge}_5$ ). В сплавах, содержащих от 15 мол. % до 80 мол. %  $\text{Yb}_3\text{Ge}_5$ , обнаружено два

слоя: темный YbTe и светлый Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, что характерно для сплавов из области расщепления.

Для подтверждения данных ДТА, микроструктурного анализа, а также измерения микротвердости был проведен рентгенофазовый анализ. Путем сопоставления штрихдиаграмм установлено, что сплавы системы содержат лишь линии исходных компонентов (рис. 1).

Учитывая результаты ДТА, МСА, РФА и измерения микротвердости сплавов, построена диаграмма состояния разреза 4YbTe – Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> (рис. 2).

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, в системе химическое взаимодействие меж-

ду исходными компонентами отсутствует, что отражается на диаграмме состояния большой областью расщепления YbTe и Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. В интервале концентрации 15-80 мол.% Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> происходит монотектическое превращение, которое соответствует изотермической линии при 1025 К.

Таким образом, установлено, что разрез 4YbTe – Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> является квазибинарным сечением тройной системы Ge – Te – Yb и диаграмма его относится к эвтектическому типу с монотектикой.

Эвтектика системы 4YbTe – Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> отвечает составу 85 мол.% Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> и температуре 915 К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коржуев М.А. Электросопротивление и термо э.д.с. теллурида германия. *Электронная техника. Сер. 6. Материалы*. 1983. № 6 (179). С. 33–39.
2. Еременко В.Н., Мелишев К.А., Буянов Ю.И. Диаграмма состояния системы иттербий-германий. *ДАН УССР. Серия А*. 1983. № 3. С. 84–89.
3. Ярембаш Е.И., Елисейев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. С. 258.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. М.: Машиностроение. 2001. Т. 3. С. 383–384.
5. Мухтарова З.М., Курбанов Т.Х., Алиев О.М. Система GeTe–YbTe. *Журн. неорган. химии*. 1985. Т. 30. № 5. С. 1332–1334.
6. Мухтарова З.М., Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С. Фазовое равновесие в системе GeTe–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. *Азерб. хим. журн.* 2007. № 4. С. 155–157.
7. Бахтиярлы И.Б., Мухтарова З.М., Аждарова Д.С., Мамедов Ф.М. Ликвидус тройной системы Ge–Te–Yb. XVIII Мендел. съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т.1. С. 120.
8. Бахтиярлы И.Б., Мухтарова З.М., Аждарова Д.С., Максудова Т.Ф. О химическом взаимодействии в системах Yb<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>Te<sub>2</sub>–Ge, Yb<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>Te<sub>2</sub>–YbTe. *Хим. проблемы*. 2007. № 1. С. 92–94.
9. Мухтарова З.М., Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С. Политермическое сечение Ge<sub>0,79</sub>Yb<sub>0,21</sub>–Te тройной системы Ge–Yb–Te. *Хим. проблемы*. 2007. № 2. С. 383–384.
10. Мухтарова З.М., Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С. Политермическое сечение [Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>]0,45[GeTe]0,55–[Yb<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>Te<sub>2</sub>]0,85[6YbTe]0,15. *Азерб. хим. журн.* 2008. № 2. С. 100–101.

#### REFERENCES

1. Korjuyev M.A. The electrical resistance and thermal emf of germanium telluride. *Electronic equipment. Ser. 6. Materialy*. 1983. N 6. (179). P. 33–39 (in Russian).
2. Yeremenko V.N., Melishevich K.A., Buyanov Yu.I. Phase diagram of ytterbium-germanium system. *DAN USSR. Seriya A*. 1983. N 3. P. 84–89 (in Russian).
3. Yarembash E.I., Elisseyev A.A. Chalcogenides of rare earth elements. M.: Nauka. 1975. P. 258 (in Russian).
4. The state diagrams of binary metallic systems. Directory. M.: Mashinostroenie. 2001. V. 3. P. 383–384 (in Russian).
5. Mukhtarova Z.M., Kurbanov T.Kh., Aliyev O.M. GeTe–YbTe system. *Zurn. Neirg. Khimii*. 1985. V. 30. N 5. P. 1332–1334 (in Russian).
6. Mukhtarova Z.M., Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S. Phase equilibria in the system GeTe–Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. *Azerbaijan Khim. Zhurn.* 2007. N 4. P. 155–157 (in Russian).
7. Bakhtiyarly I.B., Mukhtarova Z.M., Azhdarova D.S., Mamedov F.M. Liquidus of ternary system Ge–Te–Yb. XVIII Mendel. Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 2007. V. 1. P. 129 (in Russian).
8. Bakhtiyarly I.B., Mukhtarova Z.M., Azhdarova D.S., Maksudova T.F. On the chemical interaction in Yb<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>Te<sub>2</sub>–Ge, Yb<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>Te<sub>2</sub>–YbTe. *Systems. Khim. problemy*. 2007. N 1. P. 92–94 (in Russian).
9. Mukhtarova Z.M., Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S. Polytermic Ge<sub>0,79</sub>Yb<sub>0,21</sub>–Te-section triple Ge–Yb–Te system. *Khim. problemy*. 2007. N 2. P. 383–384.
10. Mukhtarova Z.M., Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S. Polytermic-section of [Yb<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>]0.45[GeTe]0.55–[Yb<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>Te<sub>2</sub>]0.85[6YbTe]0.15. *Azerbaijan Khim. Zhurn.* 2008. N 2. P. 100–101 (in Russian).

Поступила в редакцию 27.10.2016  
Принята к опубликованию 16.01.2017

Received 27.10.2016  
Accepted 16.01.2017



Т 60 (1)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (1)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2017

DOI: 10.6060/tcct.2017601.5470

**Для цитирования:**

Фарзалиев В.М., Стрик М., Мовсумзаде Э.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш., Эйвазова И.М. Разработка новой композиции с эффективными биоцидными и нефтевытесняющими свойствами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 68–74.

**For citation:**

Farzaliyev V.M., Streek M., Movsumzade E.M., Babayev E.R., Mammadova P.Sh., Eyvazova I.M. Development of new composition with effective biocidal and oil-displacing properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 68–74.

УДК: 620.193.8:622.276.72

**В.М. Фарзалиев, М. Стрик, Э.М. Мовсумзаде, Э.Р. Бабаев, П.Ш. Мамедова, И.М. Эйвазова**

Вагиф Меджид оглы Фарзалиев, Эльбей Расим оглы Бабаев (✉)

Лаборатория «Защитные присадки», Институт химии присадок им. акад. А. Кулиева НАН Азербайджана, Бююкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджан, AZ 1029.

E-mail: aki05@mail.ru, elbeibabaev@yahoo.de (✉)

Майкл Стрик

Special Additives International, Schülke & Mayr GmbH, Head of Product Management Fuel & Oil, Robert-Koch-Straße 2, 22851 Norderstedt, Germany.

E-mail: michael.streek@schuelke.com

Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Уфимский Государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062.

E-mail: eldarmm@yahoo.com

Парвин Шамхал кызы Мамедова

Лаборатория «Присадки к смазочно-охлаждающим жидкостям», Институт химии присадок им. акад. А. Кулиева НАН Азербайджана, Бююкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджан, AZ 1029.

E-mail: pervin\_mammadova@mail.ru

Ирада Малик кызы Эйвазова

Лаборатория «Присадки к топливам», Институт химии присадок им. акад. А. Кулиева НАН Азербайджана, Бююкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджан, AZ 1029.

E-mail: irada.eyvazova@gmail.com

**РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОМПОЗИЦИИ С ЭФФЕКТИВНЫМИ БИОЦИДНЫМИ И НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ**

*Изучена эффективность нефтевытесняющих и биоцидных свойств разработанных композиционных смесей водорастворимого полимера – полиакриламида (ПАА) и некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ). На модельных установках, имитирующих образцы ядра – коллектора, определены коэффициенты извлечения нефти (КИН) применительно к конкретному нефтяному месторождению с учетом химической сов-*

*местимости агентов вытеснения нефти с пластовыми флюидами. Выявлена антимикробная эффективность синтезированного соединения - 1-бутокси-3-оксазолидинметоксибутан (Biocide B) в составе смазочного масла M-8 и эмульсионной композиции Az-5. Изучены составленные композиции: Grotan-OX + Biocide B в соотношении 1:1 и 1:3 (масс) и их антимикробные свойства в аналогичных условиях. Наблюдается некоторый синергизм действия при объединении этих компонентов, что приводит к улучшению биоцидных свойств. Показано, что наличие в композиции реагента Grotan-OX в индивидуальной форме или в комбинации с биоцидом в низких концентрациях (0,5% масс) значительно повышает ее нефтевытесняющие способности (87%) и одновременно придает эффективные биоцидные свойства.*

**Ключевые слова:** водорастворимые полимеры, ПАВ, нефтевытесняющие свойства, сульфат-восстанавливающие бактерии, биоцидность

UDC: 620.193.8:622.276.72

**V.M. Farzaliyev, M. Streek, E.M. Movsumzade, E.R. Babayev, P.Sh. Mammadova, I.M. Eyvazova**

Vagif M. Farzaliyev, Elbay R. Babaev (✉)

Laboratory of Protective Additives, acad. A. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of NAS of Azerbaijan, 2062, Boyukshor Highway, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic  
E-mail: vagiffarzaliyev@rambler.ru, elbeibabaev@yahoo.de (✉)

Michael Streek

Special Additives International, Head of Product Management Fuel & Oil, Schülke & Mayr GmbH, Robert-Koch-Straße 2, 22851, Norderstedt, Germany  
E-mail: michael.streek@schuelke.com

Eldar M. Movsumzade

Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450062, Russia  
E-mail: eldarmm@yahoo.com

Pervin Sh. Mammadova

Laboratory of Additives to Cutting Fluids, acad. A. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of NAS of Azerbaijan, 2062, Boyukshor Highway, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic  
E-mail: pervin\_mammadova@mail.ru

Irada M. Eyvazova

Laboratory of Additives to Fuels, acad.A. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of NAS of Azerbaijan, 2062, Boyukshor Highway, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic  
E-mail: irada.eyvazova@gmail.com

#### **DEVELOPMENT OF NEW COMPOSITION WITH EFFECTIVE BIOCIDAL AND OIL-DISPLACING PROPERTIES**

*The efficiency of oil-displacing and biocidal properties of the developed composite mixes of water-soluble polymer – polyacrylamide and some surface-active agents was studied. On the model setups, simulating core - collector samples, the oil extrating coefficients were determined for a particular oil field taking into account the chemical compatibility of oil-displacing agents with the horizon fluids. Antimicrobial effectiveness of the synthesized compound - 1-butoxy-3-oxazolidine methoxybutane in the composition of M-8 lubricating oil and Az-5 emulsion was revealed. The following developed compositions - Grotan-OX + Biocide B in the ratio of 1:1 and 1:3 (wt.). Their*

*antimicrobial properties in the similar conditions were studied. Some synergistic action is observed at combination of these components, which leads to improved biocidal properties. It was shown that the presence in the composition of Grotan-OX reagent both individually or in combination with biocide at low concentrations (0.5 wt.%) significantly improves its oil-displacing abilities (87%) and at the same time gives effective biocidal properties.*

**Key words:** water-soluble polymers, surface-active agents (surfactant), oil-displacing properties, sulfate-reducing bacteria (SRB), biocides

## INTRODUCTION

A characteristic feature of the modern oil production is increasing the share of hardly extracted reserves and a considerable amount of residual oil.

At present there are a lot of developed and introduced chemical agents and compositions based on them for enhanced oil recovery (EOR). Chemical methods of EOR are used for additional extraction of oil from heavily drown-out, flooded oil-bearing reservoirs with scattered, irregular oil-saturation. Efficiency of extraction of oil from oil bearing formations depends on many factors, one of which is the viscosity of the reactant injected into a well. To increase the viscosity, polymers can be used. For example, polyacrylamide (PAA) can significantly increase the viscosity of water even at low concentrations, reduce its mobility and thus raise coverage of bed by water-flooding [1]. Polymer solutions having a high viscosity better displace not only oil, and also associated formation water from the oil medium.

Another way for EOR is the use of surfactant species. It's necessary to develop composition of surfactants for the specific characteristics of the reservoir bed: properties of oil and rock, salinity, temperature, pressure, permeability and porosity of the collector [2].

It should be noted that the reactants – the components of the compositions may be incompatible with other reagents in a single technological process.

In the technologies of EOR and preventing water flooding of oil-bearing beds there are used the appropriate reagents, often modified with components which give them various useful properties, including antimicrobial properties [2].

Among the microorganisms contained in oil-field waters, the most corrosion – dangerous ones are SRB. To extend the service life of the basic solutions and to decontaminate oil itself, in particular, to fight SRB there are widely used reagents with biocidal properties [3].

The research goal is developing PAA and surfactants based new effective compositions used in the oil fields as complex action reagents to displace the

heavily extracted reserves of oil and providing highly effective protection of oil-field equipment from biological corrosion in the oil industry.

## DESCRIPTION OF EXPERIMENTAL METHODS

As a research object oil (15 ml) of Balakhani field of Absheron Peninsula was used.

Antimicrobial properties of the synthesized additives and studied reagents were investigated in M-8 oil and Az-5 emulsion composition at a concentration of 0.06-0.5wt.% relative to the major physiological groups of microorganisms (aerobic and anaerobic bacteria and fungi), affecting oil. We used the hole method on the agar medium using suspensions of different cultures of microorganisms according to ГОСТ 9.052-88 and ГОСТ 9.082-77. For the tests there were used pure cultures which were widely spread in oil products and non-aggressive destroyers of the following species of aerobic bacteria and moulds: bacteria (*Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*), fungi (*Aspergillus niger*, *Cladosporium-resionae*, *Penicillium chrosegenum*, *Penicillium cyclopium*, *Torula convolut*, *Trichoderma viride*).

As a culture medium there were used meat-peptone agar (MPA) for bacteria and wort agar (WA) for fungi. The antimicrobial effectiveness was evaluated by diameter of microbial growth inhibition zones around the wells with and without additive: the more it is, the more the antimicrobial effectiveness is (Table 1).

Tests for bactericidal activity of the reagents also were carried out in the laboratory conditions on cumulative cultures with SRB (*Disulfobivrio* and *Desulfotomaculum*) in accordance with ГОСТ 9.085-78. The culture of bacteria was isolated from produced water of the well at Balakhani field and grown in standard *Postgate's medium* of the following composition (g/l):  $NH_4Cl - 1.0$ ;  $K_2HPO_4 - 0.5$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 2.0$ ;  $Na_2SO_4 - 0.5$ ;  $CaCl_2 - 0.1$ ; *Calcium lactate* – 3.5. The medium was sterilized for 45 min at a temperature of  $121 \pm 1$  °C, cooled to 35 °C.

The pure culture of SRB was prepared according to the known method [4, 5].

**Table 1**  
**Evaluation of bacterial resistance of the reagents in M-8 oil**  
**Таблица 1. Оценка бактериостойкости реагентов в масле М-8**

Additives	Concentration, %	M-8 oil	
		Zone of inhibition of microorganisms, sm	
		Bacteria. MPA	Fungi. WA
I	0.5	1.3 – 1.4	1.0 – 1.0
	0.25	+ +	+ +
	0.125	+ +	+ +
	0.06	+ +	+ +
II	0.5	1.8 – 2.0	1.4 – 1.5
	0.25	1.5 – 1.5	1.0 – 1.2
	0.125	1.2 – 1.2	+ +
	0.06	+ +	+ +
III	0.5	2.2 – 2.4	1.9 – 2.0
	0.25	2.0 – 2.0	1.5 – 1.6
	0.125	1.6 – 1.6	+ +
	0.06	1.0 – 1.2	+ +
IV	0.5	2.2 – 2.3	1.7 – 1.9
	0.25	1.8 – 2.0	1.2 – 1.4
	0.125	+ +	+ +
	0.06	+ +	+ +
V	1	1.3	1.4
	0.5	0.9 – 1.0	0.8 – 1.1
VI	-	+	+

Notes: I – Grotan-OX; II – Biocide B; III – Grotan-OX/ Biocide B(1:1); IV – Grotan-OX/ Biocide B(1:3); V – 8-oxiquinoline; VI – M-8 oil without additives

Примечание: I – Grotan-OX; II – Biocide B; III – Grotan-OX/ Biocide B(1:1); IV – Grotan-OX/ Biocide B(1:3); V – 8-оксихинолин, VI – масло М8 без добавок

The nature of the effects of the bactericides was determined by the presence or absence of black colonies of SRB [6].

The obtained results showed that Grotan-OX and (Grotan-OX + Biocide B) reagents in the ratio of 1:3 at concentration of 0.125-0.5% had a bactericidal effect on bacterial cells. The color of the indicator agar didn't change. There was no growth of SRB.

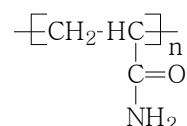
To determine oil-driving ability of the developed compositions equipment, consisting of the glass columns with 30 cm diameter and 70 cm long and simulating reservoir model was used. Glass tubes were filled with the appropriate deposit sand. The model was impregnated with formation water and the excess water was collected and measured in a measuring beaker (V<sub>d</sub>). Then the saturation of the model with oil was realized. A certain amount of the crude oil was passed through the reservoir model (the system worked under the vacuum). Oil partially displaced water from the pores, then the pore part was filled with oil. As a result, the reservoir model had a certain oil and water saturation. The volume of oil displaced

in the beaker was measured and the oil recovery coefficient (ORC) was determined by the ratio of displaced oil to initial oil.

When developing the compositions for efficient recovery of residual oils studies were focused on the use of not expensive reagents, for example, large-tonnage industrial waste. In particular, there were tested kerosene-alkali waste (KAW) obtained in processing kerosene for neutralizing oil acids contained in the composition of kerosene with an aqueous alkaline solution. KAW contained 1.0-2.5% of NaOH.

To carry out the experimental work KAW based alkaline composition of additives conventionally called Az-5 was prepared. It was alkaline composition of additives based on the waste of oil-producing (KAW) and fat-producing (Soapstock) industries. Its working fluid was 2-5% aqueous solution with surface-active properties and protective effect on hydrogen sulfide and bacterial corrosion. Grotan-OX (Germany) reagent was also tested as an effective preservative for technical products.

As a water-soluble polymer PAA was used.



## RESULTS AND DISCUSSIONS

Microbiological tests showed high antimicrobial activity of the test reagents microflora against hitting oil (aerobic and anaerobic bacteria and fungi), and SRB.

The results showed that the well-known and widely used preservative for technical products Grotan-OX in the composition obtained from local oil products of Az-5 emulsion had effective bactericidal properties against aerobic and anaerobic bacteria, including SRB. Biocide B synthesized by us on bactericidal properties in Az-5 emulsion composition was slightly worse than Grotan-OX. However, the compound was better than it, particularly on fungicidal properties in composition with M-8 oil. Further the following compositions -Grotan-OX + Biocide B in the ratio 1:1 and 1:3 (wt.) were studied. The combination of these substances led to improved biocidal properties, which allowed the use of smaller quantities of materials to achieve effective biocidal properties, thereby reducing the material consumption.

It's known that for EOR there are used methods of maintaining reservoir pressure and it's possible by injecting water or gas. In this situation there is created artificial hard water-pressure or gas-pressure mode, water is often injected into the reservoir through specific injection wells (water flooding reser-

voir). However, in these processes in the reservoir there is a large amount of oil – capillary-retained, streamline. For efficient extraction of oil various reagents that improve oil washing properties or increase its viscosity, are added to the injection water.

Table 2

**Evaluation of bacterial resistance of the reagents in Az-5 emulsion**

**Таблица 2. Оценка бактериостойкости реагентов в эмульсии Az-5**

Additives	Concentration %	Az-5 emulsion		
		Zone of inhibition of microorganisms, sm		Point
		Bacteria. MPA	Fungi. WA	Anaer SRB
I	0.5	3.2 – 3.2	1.0 – 1.2	0
	0.25	3.0 – 3.0	+ +	0
	0.125	2.8 – 2.8	+ +	0
	0.06	2.0 – 2.2	+ +	0
II	0.5	2.5 – 2.5	2.0 – 2.0	0
	0.25	2.2 – 2.3	1.6 – 1.8	0
	0.125	1.6 – 1.6	1.0 – 1.0	0
	0.06	1.0 – 1.0	+ +	I
III	0.5	3.2 – 3.2	2.2 – 2.2	0
	0.25	2.8 – 3.0	1.8 – 2.0	0
	0.125	2.4 – 2.6	1.0 – 1.2	0
	0.06	0.8 – 0.9	+ +	I
IV	0.5	2.7 – 2.9	2.4 – 2.7	0
	0.25	2.3 – 2.6	2.0 – 2.2	0
	0.125	1.8 – 2.2	1.5 – 1.5	0
	0.06	1.0 – 1.2	+ +	I
V	1 0.5			
VI	-			
VII		+ +	+ +	

Notes: + - abundant microorganisms growth around the hole, 0 - the color of the indicator agar doesn't change, indicating the absence of growth of SRB. Full bacterial resistance, I - single black colonies are appeared with agar indicator. Satisfactory bacterial resistance, II - on the entire thickness of the agar indicator the numerous black colonies are formed. No bacterial resistance, VII - composition Az-5

Примечание: + - обильный рост микроорганизмов вокруг лунки, 0 - цвет индикаторного агара не меняется, что свидетельствует об отсутствии роста сульфатредуцирующих бактерий. Полная бактериостойкость композиции; I - появляются единичные черные колонии с индикаторным агаром. Удовлетворительная бактериостойкость композиции; II - по всей толщине индикаторного агара образуются многочисленные черные колонии. Отсутствие бактериостойкости композиции; VII - Az-5

In accordance with the research goal new oil-driving compositions based on aqueous solutions of various surfactants (KAW, Az-5, sulfanol, Grotan-OX) and a water-soluble polymer PAA were developed.

Components of compositions were studied as oil-driving agent, individually or in the form of compositions with different ratio of components. The compositions are shown below (Table 3).

Oil-driving properties of the investigated reagents and compositions were measured on the established in vitro reservoir model.

Table 3

**The developed oil-displacing compositions**

**Таблица 3. Составы разработанных композиций**

N	Compositions, (ml)	ORC, %
I	Water (100)	32
II	KAW (100)	12
III	Az-5 (5% aqueous solution) – (100)	15
IV	2.5g APP + water (100)	35
V	1.2g APP + 0.5g sulfanol + water (98.3)	38.7
VI	Az-5(5) + 0.5g sulfanol + water (94.5)	52
VII	1.2g APP + 0.5g sulfanol + KAW (48.3) + water (50)	68
VIII	1.2g APP + 0.5g sulfanol + Az-5 (48.3) + water (50)	78
IX	1.2g APP + Grotan (0.5) + KAW (48.3) + water (50)	87

As it follows from the analysis of the experimental data recovery coefficient of crude oil from Balakhani field produced at water displacing oil in conditions of the model plant isn't high (32%). When using individual reagents (KAW and Az-5 emulsion liquid), ORC is characterized by almost same low values (12-15%). Low oil-driving properties of these solutions are probably explained by chemical incompatibility of oil driving agents with bed liquids. When passing KAW through the sand saturated with formation water there is formed precipitate complicating its water loss.

The main factor, complicating oil production by water flooding in many fields, is the high salinity of formation water. Therefore, one of the main tasks in determining the most effective driving agent is studying its compatibility with the formation water. Qualitative analysis of the formation water samples indicates that it contains calcium, magnesium, sodium, potassium cations and hydrogen carbonates, sulphate, carboxylate, chloride anions (Table 4).

When studying KAW solutions compatibility with the formation water it has been established that viscosity of naphthenic acids sodium salts increases when mixing with the formation water. Interaction of KAW aqueous solutions with calcium and magnesium cations, as well as carboxylate anions contained in the formation water, leads to the complication of oil displacement process. Schematically, the chemism of this process can be shown by the following equations:

1. Dissociation of naphthenic acids:  
 $C_nH_{2n-1}COONa \rightleftharpoons C_nH_{2n-1}COO^- + nNa^+$

2. Interaction of carboxylate anions with calcium cations, contained in the formation water in quantities:  
 $2(C_nH_{2n-1}COO^-) + 2nCa^{2+} \rightleftharpoons (C_nH_{2n-1}COO)_2Ca$

**Table 4**

**The chemical composition of water samples from Bala-khani field**

**Таблица 4. Химический состав образцов воды Балаханского месторождения**

	Ions in the mix	mg/l
1	Ca <sup>2+</sup>	201
2	Mg <sup>2+</sup>	146
3	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	2878
4	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	119
5	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	traces
6	RCOO	135
7	Cl <sup>-</sup>	5670

Reducing the filtration characteristics of samples of core – collector occurs as a result of partial adsorption and mechanical trapping the polymer with porous medium.

The processes of driving non-polar liquids from porous systems are based on the viscous properties of relatively concentrated solutions of polymers.

With increasing concentration of PAA solutions there is observed a decrease of oil-driving speed. The high viscosity allows to implement a piston displacement mechanism for increasing ORC. During the filtration through model core samples of polyamide solutions it can be seen that a part of the sample pores undergoes to blocking with polymer particles. This is caused by the adsorption of the polymer on the surface of the porous medium, which reduces the size and change the shape of the filtration channels.

The main reason for the formation of corrosive environment and accumulation of iron sulfide in the oil

reservoir is the vital activity of SRB, entering into the reservoir with water at a perimeter flooding. The participation of microorganisms in the corrosion process is limited with the direct effects of their metabolic products (carbon dioxide, hydrogen sulfide, ammonia, organic and inorganic acids) on metallic structure, and also with the intensification of the electrochemical reactions on the surface of the corrodible object.

Except bio corrosion, the microorganisms cause clogging of the oil reservoir with microbial biomass accumulation and metabolic products of bacteria that leads to significant reduction of oil recovery and decrease in ORC. Vital functions of the bacterial microflora is responsible for biodegradation of chemical oil-driving agents, as well as changes in the quality and composition of the oil.

There are various classes of compounds that inhibit the growth of SRB. However, the most effective means of protection from SRB are multifunctional action reagents, having both properties of bactericides and corrosion inhibitors, increasing the oil recovery and having a number of other important properties.

#### CONCLUSION

Addition of 0.5 g of surfactant (sulfanol) to compounds (II) and (IV) promotes raising recovery ratio values from 12 and 15% to 38 and 52% respectively.

Oil-driving compositions (VIII and IX) are characterized by high values of ORC (78 and 87%) respectively, that is probably connected with decreasing concentration of alkaline component (KAW).

By generalization of the experimental data we can conclude that in conditions of microbiological contamination of oilfield systems the developed new multifunctional compositions (VIII-IX) having efficient oil-driving properties at the same time can significantly reduce the corrosion activity of oilfield waters.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова А.Ф., Шиц У.Ю., Партнягин А.С. Исследование возможности применения растворов полимеров в качестве агентов вытеснения нефти на месторождениях с аномально низкими пластовыми температурами. *Нефтегазовое дело*. 2008. Т. 1. С. 1-12.
2. Идогова Я.В., Вашенко А.В., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Влияние поверхностно-активного вещества на динамическую вязкость системы ПАВ – Полимер. *Башкир. хим. журн.* 2013. Т. 21. № 4. С. 48-51.

#### REFERENCES

1. Fyodorova A.F., Shits U.Yu., Partnyagin A.S. Studying of possibility of using polymer solutions as oil-displacing agents in fields with abnormally low horizon temperatures. *Neftegazovoe delo*. 2008. V. 1. P. 1-12 (in Russian).
2. Idogova Ya.V., Vashenko A.V., Prochukhan K.Yu., Prochukhan Yu.A. Effect of surface active substance on the dynamic viscosity of surfactant - polymer system. *Bash. Khim. Zhurn.* 2013.V. 21. N 4. P. 48-51 (in Russian).

3. **Buselman J.P., Valkaru M.B., De Sancher S.R.** Importance of surface chemistry in bacterial adhesion to metals and bio-corrosion. *Corrosion*. 2004. V. 22. P. 277 – 306.
4. **Сайманова Р.А., Захарова Н.Г.** Выделение чистых культур бактерий и их идентификация. Казань: Изд-во Казань. Ун-та. 1980. 23 с.
5. **Зенова Г.М., Степанов А.Л., Лихачева А.А., Манучарова Н.А.** Практикум по биологии почв. М.: Изд-во Московск. ун-та им. М.В. Ломоносова. 2002. 63 с.
6. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов РД 39-3-973-83. Уфа: Изд-вание ВНИИСПТнефти.
3. **Buselman J.P., Valkaru M.B., De Sancher S.R.** Importance of surface chemistry in bacterial adhesion to metals and bio-corrosion. *Corrosion*. 2004. V. 22. P. 277 – 306.
4. **Saiymanova R.A., Zakharova N.G.** Isolation of pure cultures of bacteria and their identification. Kazan: Kazan University Publishing House. 1980. 23 p. (in Russian).
5. **Zenova G.M., Stepanov A.L., Likhachova A.A., Manucharova N.A.** Practical work on the soil biology. M.: University Publishing House. 2002. 63 p. (in Russian).
6. Method of controlling microbial infection of oilfield waters and evaluation of protective and bactericidal action of the reagents РД 39-3-973-83. Ufa: VNIISPTneft Publishing House. (in Russian).

*Поступила в редакцию 23.09.2016  
Принята к опубликованию 29.12.2016*

*Received 23.09.2016  
Accepted 29.12.2016*

**Для цитирования:**

Дударев В.И., Иринчинова Н.В., Филатова Е.Г. Адсорбция ионов никеля (II) из водных растворов углеродными адсорбентами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 75–80.

**For citation:**

Dudarev V.I., Irinchinova N.V., Filatova E.G. Adsorption of ions of nickel (II) from water solutions with carbon adsorbents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 75–80.

УДК: 628.386

**В.И. Дударев, Н.В. Иринчинова, Е.Г. Филатова**

Владимир Иванович Дударев, Надежда Владимировна Иринчинова

Кафедра общеобразовательных дисциплин, Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: vdudarev@mail.ru, shushueva.nadejda@yandex.ru

Елена Геннадьевна Филатова (✉)

Кафедра технологии продуктов питания и химии, Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: efila@list.ru (✉)

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ**

*Изучена адсорбционная способность углеродных адсорбентов ИПИ-Т, синтезированных из отходов фенолформальдегидной смолы по отношению к ионам никеля (II). Построены изотермы адсорбции при различных температурных режимах. Полученные экспериментальные данные обработаны с применением моделей БЭТ и Дубинина-Радушкевича. Модель Дубинина-Радушкевича использована для расчета свободной энергии адсорбции. Значение свободной энергии адсорбции указывает на то, что закрепление ионов тяжелого металла имеет физическую природу. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства от ионов никеля (II) составила не менее 98%.*

**Ключевые слова:** углеродные адсорбенты, адсорбция, сточные воды, ионы никеля (II)

UDC: 628.386

**V.I. Dudarev, N.V. Irinchinova, E.G. Filatova**

Vladimir I. Dudarev, Nadezhda V. Irinchinova

Department of General Educational Disciplines, Irkutsk National Research Technical University, Lermontov st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: vdudarev@mail.ru, shushueva.nadejda@yandex.ru

Elena G. Filatova (✉)

Department of Food Technology and Chemistry, Irkutsk National Research Technical University, Lermontov st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: efila@list.ru (✉)



## ADSORPTION OF IONS OF NICKEL (II) FROM WATER SOLUTIONS WITH CARBON ADSORBENTS

*Adsorption methods of cleaning remains beyond comparison for deep extraction of heavy metal ions from dilute solutions. Their practical application allows achieving the high efficiency of wastewater treatment with minimal impact on the environment. It is known that nickel is one of carcinogenic elements. Thus, free nickel ions (II) are twice toxic than complex compounds. The maximum content of nickel ion (II) at the production of spent electroplating solutions is 50 mg/l, in washing waters – from 2 to 5 mg/l. In this paper we studied the adsorption capacity of carbon adsorbents IPI-T, synthesized from waste phenol-formaldehyde resin with respect to the nickel ions (II). Carbon adsorbents IPI-T are black granules of irregular shape with an average particle size from 2 to 5 mm, and a surface area of 480 m<sup>2</sup>/g. Adsorption equilibrium time in static conditions corresponding to the constancy of the concentration of heavy metal ions in solution was four hours. A study of the adsorption capacity of carbon adsorbents IPI-T was performed at pH of 9.5. The adsorption process accompanied by the slight decrease in pH. Isotherms were build according to the results of research of adsorption at different temperatures. The shape of the isotherms obtained corresponds to poly-molecular adsorption. The resulting isotherms were processed using adsorption models of BET and Dubinin-Radushkevich. It was shown that the adsorption process model is best described by BET. Model Dubinin-Radushkevich was used to calculate the free energy of adsorption. The value of the free energy of adsorption indicates that the binding of nickel ion (II) has a physical nature. It was found that with the temperature increasing the adsorption capacity of carbon adsorbents IPI-T decreases. The dynamic activity of the adsorbent was characterized by the time of beginning of pass of the adsorbate till «breakthrough». Maximum protective effect of the adsorbent was 5 hours, and it was recovered 150 mg of nickel ions (II). The effectiveness of wastewater treatment of galvanic production from heavy metal ions was not less than 98%.*

**Key words:** carbon adsorbents, adsorption, wastewater, nickel ions (II)

На сегодняшний день более миллиарда людей во всем мире не имеют доступа к чистой питьевой воде. Более двух миллиардов человек не располагают достаточным количеством систем очистки воды. Это является основной причиной заболеваний, вызываемых употреблением воды, которая не соответствует санитарным стандартам [1, 2]. Данный факт свидетельствует о серьезной экологической проблеме глобального кризиса водных ресурсов. В нашей стране, несмотря на имеющиеся запасы чистой пресной воды, в ряде регионов существуют трудности в водообеспечении населения безопасной питьевой водой.

В связи с этим, наибольшую актуальность представляет проблема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Одними из значимых антропогенных источников поступления ионов тяжелых металлов в окружающую среду являются сточные воды предприятий цветной металлургии, приборостроения, машиностроения и ряда других отраслей.

Известно, что никель относится к числу канцерогенных элементов. При этом свободные ионы никеля (II) вдвое токсичнее его комплексных соединений. Максимальное содержание ионов ни-

келя (II) в отработанных производственных растворах гальванического производства составляет 50 мг/дм<sup>3</sup>, в промывных водах – от 2 до 5 мг/дм<sup>3</sup> [3]. Согласно данным нормативного документа [4] ПДК ионов никеля (II) в водоемах рыбохозяйственного назначения не должно превышать 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

Для глубокого извлечения ионов никеля (II) из разбавленных растворов вне конкуренции остаются адсорбционные методы очистки. Адсорбционные методы очистки сточных вод наряду с высокой эффективностью относятся к экологически чистым методам. Наиболее часто используемыми промышленными адсорбентами являются активные угли. Известно, что разные марки активных углей адсорбируют ионы тяжелых металлов, проявляя при этом различную поглотительную способность [5, 6]. Основным фактором, определяющим эффективность адсорбции, является величина pH. Чаще всего максимум адсорбции достигается при pH 4, т. е. процесс проходит до образования продуктов гидролиза [7].

Цель работы: исследовать адсорбционные свойства по отношению к ионам никеля (II) углеродного адсорбента ИПИ-Т, полученного из отходов производства фенолформальдегидной смолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали углеродные адсорбенты ИПИ-Т, синтезированные в Иркутском государственном техническом университете (ИрГТУ) [8, 9]. Углеродные адсорбенты ИПИ-Т представляют собой черные гранулы неправильной формы со средним размером частиц от 2 до 5 мм, текстурные характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Текстурные свойства адсорбента ИПИ-Т  
Table 1. Textural properties of the adsorbent IPI-T

Характеристика	Величина
Размер зерен, мм	2-5
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	480
Общая суммарная пористость, см <sup>3</sup> /г	0,65
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,28
Объем переходных пор, см <sup>3</sup> /г	0,06
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	420

Изучение адсорбционных свойств углеродных адсорбентов осуществляли на модельных растворах, для приготовления которых использовали семиводный сульфат никеля NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.» и дистиллированную воду. Исходная концентрация ионов никеля (II) в модельных растворах соответствовала реальным составам сточных вод гальванических цехов. Значение водородного показателя модельных растворов поддерживали с помощью аммиачно-ацетатных буферных растворов с pH 9-10. В качестве объектов исследования использовали также сточные воды цеха гальванопокрытий. Концентрацию ионов никеля (II) определяли фотометрическим методом анализа с помощью диметилглиоксима [10, 11].

Адсорбцию ионов никеля (II) исследовали в статических и динамических условиях. Изучение адсорбционной способности в статических условиях проводили с помощью изотерм. В работе использован метод переменных навесок (2,0; 1,0; 0,75; 0,5 и 0,25 г) и неизменных концентраций (исходная концентрация ионов никеля (II) – 80 мг/дм<sup>3</sup>). Кинетическими опытами в статических условиях определяли время установления равновесия в системе углеродный адсорбент – раствор соли металла.

Величину адсорбции в статических условиях (*A*, мг/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{равн.}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где *C*<sub>0</sub> и *C*<sub>равн.</sub> – исходная и равновесная концентрации ионов тяжелого металла в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

*V* – объем раствора, дм<sup>3</sup>; *m* – навеска адсорбента, г. Объем сточной воды при проведении опытов составлял 0,1 дм<sup>3</sup>.

Адсорбция в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с адсорбцией в статических условиях. Процесс адсорбции в динамических условиях проводили в колонке с внутренним диаметром 16 мм. Колонку заполняли адсорбентом в количестве 20 г. Скорость пропускания адсорбата через слой адсорбента составила 7 см<sup>3</sup>/мин. Динамическую активность адсорбента характеризовали временем от начала пропускания адсорбата до «проскока», т. е. до появления ионов никеля (II) за слоем адсорбента.

Величину адсорбции в динамических условиях (*A*<sub>д</sub>, мг/г) рассчитывали по формуле

$$A_d = \frac{V_p \cdot C_0}{m}, \quad (2)$$

где *V*<sub>р</sub> – объем чистого адсорбата, вышедшего из колонки от начала опыта до появления растворенного вещества, дм<sup>3</sup>; *C*<sub>0</sub> – исходная концентрация ионов тяжелого металлов, мг/дм<sup>3</sup>; *m* – масса адсорбента в колонке, г.

Эффективность очистки (Э, %) сточных вод цеха гальванопокрытий от ионов никеля (II) рассчитывали по формуле:

$$\text{Э} = \frac{(C_0 - C_{ост})}{C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где *C*<sub>0</sub> и *C*<sub>ост</sub> – исходная и остаточная концентрации ионов тяжелого металла в растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при pH > 9,5 происходит значительное увеличение адсорбции ионов никеля (II) [12, 13], что связывают с изменением свойств поверхности адсорбента, а также с изменением свойств состояния адсорбата в растворе. В интервале pH 9,0-10,5 преобладающей формой существования ионов никеля (II) в растворе является [Ni(OH)]<sup>+</sup> [13]. С учетом состава растворов, значения pH и сольватации ионов растворителем, форму нахождения никеля (II) в растворе можно предположить как [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH)]<sup>+</sup> [14]. Поэтому исследование адсорбционной способности углеродных адсорбентов ИПИ-Т вели при pH 9,5. В процессе адсорбции наблюдали незначительное снижение величины pH.

Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации ионов тяжелых металлов в растворе, составило 4 ч. Полученные изотермы при различных температурных режимах представлены на рис. 1.

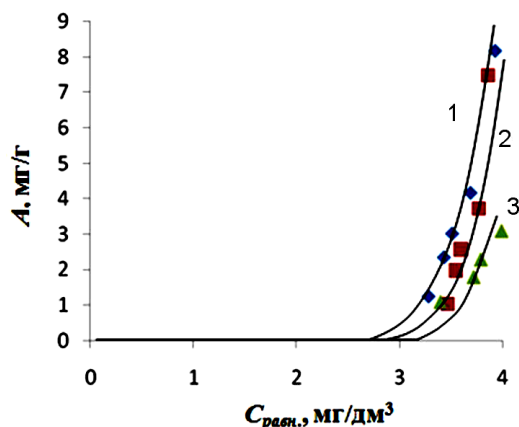


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) при температуре, К: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 338  
 Fig. 1. The adsorption isotherms of nickel (II) ions at T, K: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 338

Как видно из представленных данных, с увеличением температуры адсорбционная способность углеродных адсорбентов ИПИ-Т снижается, что свидетельствует об экзотермичности исследуемого процесса. Форма изотерм соответствует полимолекулярной адсорбции, происходящей на адсорбентах, не имеющих узких пор или капилляров, поэтому явление капиллярной конденсации можно исключить. При этом молекулы адсорбата взаимодействуют между собой гораздо сильнее, чем с поверхностью адсорбента.

Для описания полимолекулярной адсорбции использовали теорию БЭТ. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot c \cdot (C/C_0)}{(1 - C/C_0) \cdot [1 + (c - 1)(C/C_0)]}, \quad (4)$$

где  $A$  – величина адсорбции, ммоль/г;  $A_{\infty}$  – предельная адсорбционная емкость монослоя, ммоль/г;  $c$  – постоянная для данной адсорбционной системы, непосредственно связанная с теплотой и энтропией адсорбции;  $C$ ,  $C_0$  – равновесная и исходная концентрация ионов тяжелого металла, ммоль/дм<sup>3</sup>.

Уравнение адсорбции БЭТ в линейной форме:

$$\frac{C/C_0}{A(1 - C/C_0)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot c} + \frac{c - 1}{A_{\infty} \cdot c} \cdot C/C_0. \quad (5)$$

С использованием уравнения адсорбции БЭТ в линейной форме построены изотермы адсорбции ионов никеля (II) (рис. 2).

Из линейных зависимостей, приведенных на рис. 2, по тангенсу угла наклона полученных прямых и величине отрезков, отсекаемых на оси ординат, определяли предельную адсорбционную емкость монослоя ( $A_{\infty}$ ) и константу ( $c$ ) (табл. 2).

Как видно из представленных данных, максимальная величина предельной адсорбцион-

ной емкости монослоя ионов никеля (II) получена при температуре 298 К – 0,033 ммоль/г (1,95 мг/г). Известно, что константа ( $c$ ) в уравнении БЭТ представляет собой отношение двух констант равновесия  $c = K_1/K_2$  [15], и может быть использована для расчета стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln c = -R \cdot T \cdot \ln K_1/K_2. \quad (6)$$

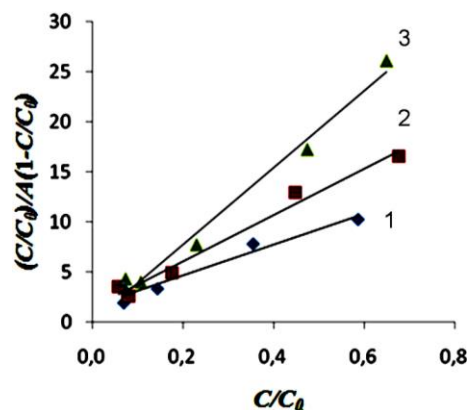


Рис. 2. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ. Температура, К: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 338  
 Fig. 2. The adsorption isotherms in coordinates of linear form of the BET equation. Temperature, K: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 338

Таблица 2

Параметры модели БЭТ при адсорбции  
 Table 2. Parameters of the BET model for adsorption

T, К	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$c \cdot 10^{-3}$	$\Delta G^0$ , кДж/моль	R
298	0,033	0,850	-16,712	0,98
318	0,004	0,218	-13,340	0,98
338	0,003	0,201	-13,139	0,97

Полученные значения стандартной энергии Гиббса (табл. 2), свидетельствуют о том, что вероятность протекания адсорбционного процесса больше при более низких температурах.

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича  $A = A_m \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2)$ , где  $k$  – константа (моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>), связанная с энергией адсорбции;  $\varepsilon$  – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов тяжелых металлов из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента, и определяемый из выражения  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C)$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/моль · К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $C$  – равновесное содержание ионов тяжелых металлов в растворе.

Используя уравнение адсорбции Дубинина-Радушкевича в линейной форме  $\ln A = \ln A_m - k \cdot \varepsilon^2$ , построены зависимости  $\ln A = f(\varepsilon^2)$  (рис. 3).

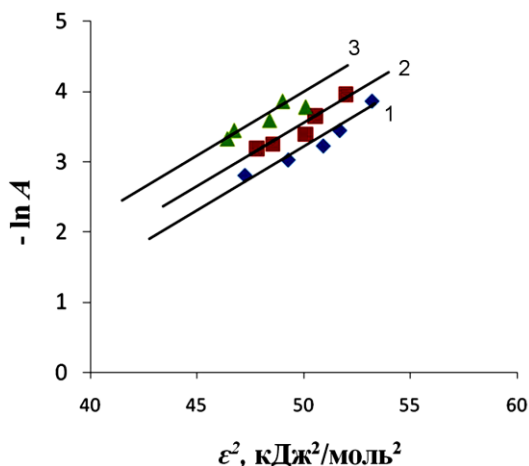


Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича. Температура, К: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 338

Fig. 3. Adsorption isotherms in coordinates of the linear form of Dubinin-Radushkevich equation. Temperature, K: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 338

По наклону представленных прямых (рис. 3) и отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяли константы  $k$  и  $A_m$ . Модель Дубинина-Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции  $E = (-2k)^{0.5}$ . Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры модели Дубинина-Радушкевича  
Table 3. Parameters of Dubinin-Radushkevich model

$T, K$	$A_m$ , ммоль/г	$k$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$R$
298	0,268	0,055	3,02	0,97
318	0,204	0,041	3,49	0,96
338	0,163	0,038	3,63	0,96

Известно, что если значение свободной энергии адсорбции лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму; если же значение  $E$  меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. В нашем случае, значение свободной энергии адсорбции указывает на то, что закрепление ионов тяжелого металла имеет физическую природу. Из анализа значений коэффициентов корреляции,  $R$ , (табл. 2 и 3), представленных моделей БЭТ и Дубинина-Радушкевича, следует, что адсорбцию наилучшим образом описывает модель БЭТ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фомин Г.С.** Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор. 2010. 1080 с.

На рис. 4 представлена зависимость, характеризующая динамическую активность адсорбента временем от начала пропускания адсорбата до проскока, т. е. до появления ионов никеля (II) за слоем адсорбента.

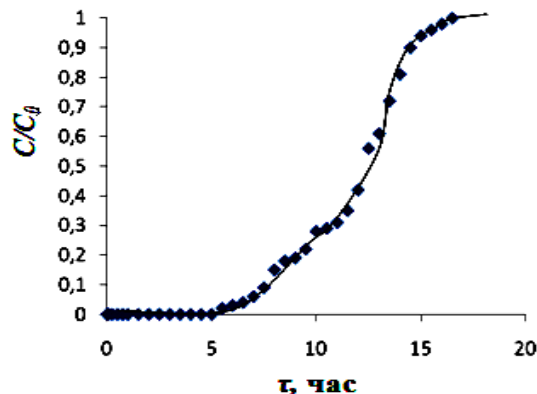


Рис. 4. Время защитного действия слоя адсорбента  
Fig. 4. Time of protective action of the adsorbent layer

Из представленных данных (рис. 4) видно, что максимальное время защитного действия адсорбента составляет 5 ч, объем пропущенной воды составил 2,1 дм<sup>3</sup>, при этом было извлечено 150 мг ионов никеля (II). При исследовании адсорбционной способности углеродных адсорбентов ИПИ-Т на сточных водах гальванического производства установлено, что эффективность очистки сточных вод от ионов никеля (II) составила не менее 98%.

#### ВЫВОДЫ

Исследована адсорбция ионов никеля (II) углеродными адсорбентами ИПИ-Т, синтезированными из отходов фенолформальдегидной смолы. Форма полученных изотерм соответствует полимолекулярной адсорбции. Адсорбционный процесс наилучшим образом описывает модель БЭТ. Значение свободной энергии адсорбции, найденное из уравнения Дубинина-Радушкевича, указывает на то, что закрепление ионов тяжелого металла имеет физическую природу. С увеличением температуры адсорбционная способность углеродных адсорбентов ИПИ-Т снижается, что свидетельствует об экзотермичности исследуемого процесса. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства составила не менее 98%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Fomin G.S.** Water. Control of Chemical, Bacterial and Radiation Safety According to International Standards. M.: Protector. 2010. 1080 p. (in Russian).

2. **Алексеев Е.В.** Физико-химическая очистка сточных вод. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов. 2007. 248 с.
3. ГОСТ 9.314-90 ЕСЗКС. Вода для гальванического производства и схемы промывок.
4. Приказ от 18 января 2010 года № 20. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Зарегистрировано в Минюсте РФ 9 февраля 2010 г. Регистрационный № 16326.
5. **Запольский А.К., Образцов В.В.** Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. К.: Техника. 1989. 199 с.
6. **Смирнов Д.Н., Генкин В.Е.** Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Metallurgiya. 1989. 224 с.
7. **Серпокровлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А.** Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. М.: Ассоциация строительных вузов. 2009. 261 с.
8. **Леонов С.Б., Зельберг Б.И., Елшин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М., Рандин О.И., Ращенко А.Ф., Петренко И.С.** Патент 2098176 РФ. Способ получения углеродного сорбента. Опубл. 10.12.1997. Бюл. № 34.
9. **Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Дударев В.И.** Сорбционная очистка гальваностокков от железа (II), (III) и повторное использование сорбента ИПИ-Т. *Журн. Сиб. Фед. ун-та. Сер.: Техника и технологии.* 2013. Т. 6. № 8. С. 903-910.
10. **Лурье Ю. Ю., Рыбникова А.И.** Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия. 1974. 336 с.
11. ПНД Ф 14.1:2.46-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом.
12. **Дударева Г.Н., Рандин О.И., Петухова Г.А., Вакульская Т.И.** О механизме сорбции ионов никеля (II) модифицированными углеродными сорбентами. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2015. Т. 51. № 6. С. 582.
13. **Дударева Г.Н., Петухова Г.А., Нгуен А.Т.Н., Сырых Ю.С.** Исследование сорбции ионов никеля (II) на углеродных сорбентах. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 4. С. 389.
14. **Дударева Г.Н.** Сорбционное концентрирование и аналитическое определение никеля. Иркутск: ИРНТУ. 2015. 154 с.
15. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. 462 с.
2. **Alekseev E.V.** Wastewater physico - chemical treatment. M. Publisher Assotsiatsii Stroitelnykh vuzov. 2007. 248 p. (in Russian).
3. GOST 9.314-90 ESZKS. Water for galvanic production and leaching circuits (in Russian).
4. Order of January 18, 2010 N 20. On approval of the fishery quality standards for water bodies of water, including the standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies. Registered in the Ministry of Justice on February 9, 2010. Registration number 16326. (in Russian).
5. **Zapol'skiy A.K., Obratsov V.V.** Complex processing wastewater of electroplating. K.: Tekhnika. 1989. 199 p. (in Russian).
6. **Smirnov D.N., Genkin V.E.** Wastewater treatment in metalworking processes. M.: Metallurgiya. 1989. 224 p. (in Russian).
7. **Serpokrylov N.S., Vil'son E.V., Getmantsev S.V., Marochkin A.A.** Ecology of wastewater treatment with physico - chemical methods. M.: Assotsiatsiya Stroitelnykh Vuzov. 2009. 261 p. (in Russian).
8. **Leonov S.B., Zel'berg B.I., Elshin V.V., Dudarev V.I., Oznobikhin L.M., Randin O.I., Rashchenko A.F., Petrenko I.S.** RF Patent 2098176. A method for producing carbon sorbent. Published. 10.12.1997. Byl'. N 34 (in Russian).
9. **Filatova E.G., Pomazkina O.I., Dudarev V.I.** Sorption cleaning of galvanic wastewater from Fe ions (II), (III) and reuse of sorbent IPI-T. *J. Sib. Fed. Univ. Ser.: Technics and technology.* 2013. V. 6. N 8. P. 903 - 910 (in Russian).
10. **Lyr'e Yu.Yu., Rybnikova A.I.** Chemical analysis of industrial wastewater. M.: Khimiya. 1974. 336 p. (in Russian).
11. ПНД Ф 14.1: 2.46-96. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measurement of mass concentration of nickel in natural waters and sewage by photometric method with dimethylglyoxime (in Russian).
12. **Dudareva G.N., Randin O.I., Petukhova G.A., Vakul'skaya T.I.** On the mechanism of sorption of nickel (II) ions by modified carbon sorbents. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov.* 2015. V. 51. N 6. P. 582. (in Russian).
13. **Dudareva G.N., Petukhova G.A., Nguen A.T.N., Syrykh Yu.S.** Adsorption of nickel (II) ions on carbon adsorbents. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov.* 2013. V. 49. N 4. 389 p.. (in Russian).
14. **Dudareva G.N.** Sorption concentration and analytical determination of nickel. Irkutsk: IRNITU. 2015. 154 p. (in Russian).
15. **Frolov Yu.G.** Course of the Colloid Chemistry. Surface phenomena and disperse systems. M.: Khimiya. 1989. 462 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 13.09.2016  
Принята к опубликованию 05.12.2016*

*Received 13.09.2016  
Accepted 05.12.2016*

**Для цитирования:**

Смирнов А.А., Силкин С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Севостьянова В.С., Кусманов С.А. Повышение коррозионной стойкости и износостойкости стали 45 с помощью анодного электролитно-плазменного азотирования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 81–86.

**For citation:**

Smirnov A.A., Silkin S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G., Sevostyanova V.S., Kusmanov S.A. Improvement of corrosion and wear resistance of 45 steel with anode plasma electrolyte nitriding. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 81–86.

УДК: 621.785.532

**А.А. Смирнов, С.А. Силкин, П.Н. Белкин, И.Г. Дьяков, В.С. Севостьянова, С.А. Кусманов**

Алексей Анатольевич Смирнов (✉), Сергей Андринович Силкин, Сергей Александрович Кусманов (✉)  
Кафедра химии, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: sciencealexsm@gmail.com (✉), longamin@mail.ru, sakusmanov@yandex.ru (✉)

Павел Николаевич Белкин, Илья Геннадьевич Дьяков, Варвара Сергеевна Севостьянова

Кафедра общей и теоретической физики, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru, avilkina-v25@yandex.ru

**ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 45 С ПОМОЩЬЮ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ**

*Показана возможность повышения сопротивления коррозии и износу с помощью анодного азотирования в аммиачных и нитратных электролитах. Установлены режимы обработки, позволяющие снизить плотность тока коррозии в 16 раз, коэффициенты трения и массовый износ в 1,7 раза. Коррозионная стойкость азотированной стали связана с образованием защитного оксидного слоя и нитридной зоны, а повышение износостойкости вызвано прирабатываемостью оксидного слоя и твердостью нитридно-мартенситного подслоя.*

**Ключевые слова:** плотность тока коррозии, потенциал коррозии, азотирование, коэффициент трения, износ, анодная электролитная плазма

UDC: 621.785.532

**A.A. Smirnov, S.A. Silkin, P.N. Belkin, I.G. Dyakov, V.S. Sevostyanova, S.A. Kusmanov**

Aleksey A. Smirnov (✉), Sergey A. Silkin, Sergey A. Kusmanov (✉)

Department of Chemistry, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: sciencealexsm@gmail.com (✉), longamin@mail.ru, sakusmanov@yandex.ru (✉)

Pavel N. Belkin, Ilya G. Dyakov, Varvara S. Sevostyanova

Department of General and Theoretical Physics, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru, avilkina-v25@yandex.ru

## IMPROVEMENT OF CORROSION AND WEAR RESISTANCE OF 45 STEEL WITH ANODE PLASMA ELECTROLYTE NITRIDING

*The wear and corrosion resistance was studied after anode plasma electrolytic nitriding (PEN) the carbon steel in electrolyte containing ammonium chloride and ammonia or ammonium nitrate. Tribological properties of nitrided samples were evaluated using a pin-on-disk and ball-on-disk tribometers under lubricated testing conditions and dry sliding. The effect of processing temperature on corrosion resistance of the PEN samples was examined by means of potentiodynamic polarization in a solution of sodium sulfate (0.1 N). The anode PEN at 750 °C during 5 min in electrolyte containing ammonium chloride (15%) and ammonium nitrate (5%) results in a decrease in a corrosion current density by a factor of 16. The anode PEN at 750 °C during 10 min in electrolyte containing ammonium chloride (10%) and ammonia (5%) results in the decrease in a corrosion current density by a factor of 6. Improving the corrosion resistance of steel takes place due to the formation of the surface oxide layer and the nitride-martensite zone. Results of wear tests under lubricated testing conditions with the speed of 0.49 m/s and load of 208.6 N against hardened steel (50 HRC) disk show that friction coefficient of nitrided samples decreases at all PEN temperatures. The anode PEN at 750 °C during 10 min in electrolyte containing ammonium chloride and ammonia results in the decrease in wear rate more than 9 times and friction coefficient from 0.17 to 0.12. Nitriding in electrolyte with ammonium chloride and nitrate also results in minimum of the wear rate after the PEN at 750 °C during 10 min but it gives lesser result due to the lower hardness of the nitride-martensite sublayer. Wear tests during dry sliding with the speed of 0.2 m/s and load of 5 N against bearing steel ball show that friction coefficient of nitrided samples decreases from 0.41 to 0.28. The increasing the load reduces the friction coefficient that means saving mode of elastic contact and a good running-in ability of oxide layer in the studied range. Linear wear decreases from 35 to 21  $\mu\text{m}$  at load of 10 N and sliding speed of 0.4 m/s.*

**Keywords:** corrosion current density, corrosion potential, nitriding, friction coefficient, wear, anode plasma electrolyte treatment

### ВВЕДЕНИЕ

Диффузионное насыщение стали азотом существенно повышает твердость поверхностного слоя, его износостойкость и коррозионную стойкость в атмосфере, парах воды и др. Азотирование проводят в газовых средах, содержащих аммиак, расплавах солей, плазме тлеющего разряда. Некоторые преимущества (скорость обработки, низкая стоимость, возможность локального насыщения, совмещение с закалкой) имеет электролитно-плазменное азотирование (ЭПА). Катодное ЭПА литой стали S0050A или чугуна G3500 в растворе карбамида приводит к образованию нитридной зоны толщиной 45 мкм и диффузионного подслоя 100 мкм за 8 мин обработки, что позволяет снизить интенсивность изнашивания [1]. Показана возможность катодного ЭПА нержавеющей стали в растворе карбоната аммония [2], быстрорежущей стали P6M5 в растворе карбамида и карбоната натрия [3], стали SCM420 в растворе карбамида и гидроксида калия [4]. Для катодного ЭПА харак-

терно ухудшение шероховатости поверхности под действием электрических разрядов.

Анодное ЭПА лишено опасности перегрева и оплавления поверхности, а также позволяет снизить шероховатость поверхности из-за анодного растворения [5]. Для его реализации разработаны составы электролитов и режимы обработки, повышающие твердость поверхности и усталостную прочность [6]. Изучена структура азотированного слоя, ее элементный и фазовый состав, микротвердость и шероховатость поверхности при обработке в аммиачном [7] или в нитратном [8] электролите.

Имеются некоторые сведения о повышении износостойкости сталей после анодного ЭПА в условиях сухого трения с контртелом из спеченного карбида титана [6] или снижения скорости коррозии сталей 304 и 403 в растворе буре и борной кислоты [9]. Полученные результаты имеют ограниченный характер, не учитывают влияния условий азотирования на характеристики коррозии



или трения. Поэтому целью данной работы является изучение взаимосвязи между режимами азотирования, получаемой структурой и результатами коррозионных или трибологических испытаний.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодному ЭПА подвергались цилиндрические образцы из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 8-10 мм. Азотирование проводилось в нитратном (15% хлорида аммония и 5% нитрата аммония) и аммиачном (10% хлорида аммония и 5% аммиака) электролитах. Здесь и далее указаны массовые проценты. Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом. После насыщения образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились.

Поляризационные кривые азотированных образцов получены с помощью потенциостат-гальваностата ИСР-Рго в трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с. В качестве противоэлектрода использовался графитовый, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Площадь контакта образца с коррозионной средой (0,1 н. раствор сульфата натрия) составляла 0,312 см<sup>2</sup>. Непосредственно перед коррозионными испытаниями образцы выдерживались в электролите в течение 2,5 ч для установления постоянного значения коррозионного потенциала.

Коэффициент трения и массовый износ ( $\pm 0,0001$  г) оценивались на трибометре по схеме «палец-по-диску» со смазкой «Литол-24». Нормальная нагрузка составляла 208,6 Н, скорость скольжения 0,47 м/с с диском-контртелом из закаленной стали 45 (50 HRC). Линейный износ образцов измерялся при той же схеме в условиях сухого трения с контртелом из стали ШХ15 при нагрузках 5 или 10 Н и скоростях скольжения 0,2 или 0,4 м/с.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Азотированные образцы имели стандартный состав модифицированного слоя, содержащего оксиды железа на поверхности, нитридно-мартенситную зону и мартенситно-ферритную после закалки в электролите. Плотность тока коррозии при всех температурах обработки наблюдалась ниже, чем у необработанного образца и достигала минимального значения при 750 °С (табл. 1). Известно, что поверхностный оксидный слой, образующийся при одновременном высокотемпературном и электрохимическом окислении, суще-

ственно влияет на диффузию насыщающих компонентов [10, 11]. Ранее установлено, что при 750 °С наблюдаются наибольшие значения концентрации азота (5,7%) и толщины модифицированного слоя (60 мкм) после азотирования в нитратном электролите [8]. При температуре обработки 750 °С образуется нитридный слой максимальной толщины с большей концентрацией нитридов, что приводит к снижению плотности тока коррозии до минимального значения. Сдвиг потенциала коррозии в положительном направлении наблюдается при близкой температуре азотирования 800 °С (рис. 1).

Таблица 1

#### Коррозионные характеристики стали 45, азотированной в нитратном электролите

Table 1. Corrosion characteristics of steel 45 nitrated in a electrolyte with ammonium nitrate

T, °C	t, мин	j, мкА/см <sup>2</sup>	E <sub>корр</sub> , мВ
650	5	10,0	-644
700	5	20,0	-725
750	2	12,0	-579
750	5	3,8	-615
750	10	6,0	-660
800	5	13,0	-539
850	5	18,0	-676
К		61,0	-590

Примечания: T – температура азотирования, t – продолжительность азотирования, j – плотность тока коррозии, E<sub>корр</sub> – потенциал коррозии, K – контрольный образец  
Notes: T is nitriding temperature, t is processing time, j is corrosion current density, E<sub>corr</sub> is corrosion potential, K is reference (untreated) sample

Отметим, что образовавшийся оксидный слой толщиной 18 мкм [8] обладает защитными свойствами и может способствовать повышению коррозионной стойкости сталей. Дополнительное окисление после азотирования рекомендуется для повышения коррозионной стойкости впускных и выпускных клапанов автомобильных двигателей из термостойкой стали [12].

В табл. 2 приводятся данные для азотирования в аммиачном электролите, который обладает большим азотным потенциалом, но меньшей окислительной способностью по сравнению с нитратным раствором [6, 7]. Для оценки роли оксидного слоя он удалялся механической зачисткой до осветления поверхности и обнажения нитридной зоны. Из полученных результатов следует, что плотность тока коррозии почти во всех случаях оказалась ниже наблюдаемой у необработанной стали. Наибольшее снижение плотности тока коррозии в 6 раз достигается также после азотирования при 750 °С, причем удаление оксидного слоя



незначительно ухудшает защитные свойства. Следовательно, при обработке в аммиачном электролите повышение коррозионной стойкости достигается благодаря роли нитридного слоя. Повышение температуры азотирования не способствует росту коррозионной стойкости, вероятно, из-за известного ослабления диффузии азота [6] и ухудшения качества оксидного слоя. Тем не менее, очевидно, что обработка в нитратном электролите дает более высокую коррозионную стойкость, чем в аммиачном растворе, из-за развитого оксидного слоя.

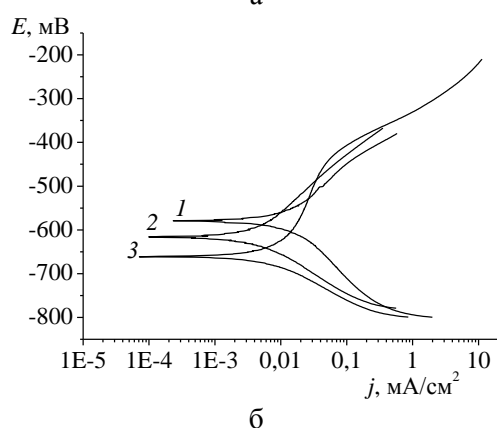
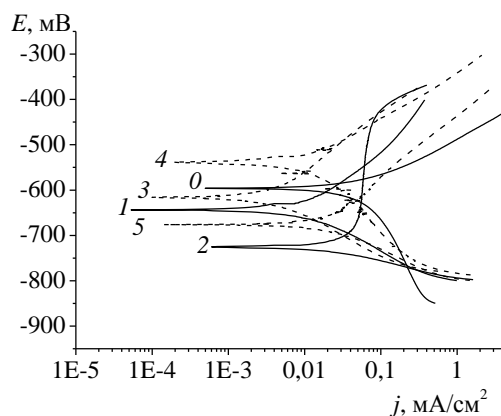


Рис. 1. Поляризационные кривые стали 45, азотированной в электролите, содержащем 15% хлорида аммония и 5% нитрата аммония: а) при температуре обработки 650 °С (1), 700 °С (2), 750 °С (3), 800 °С (4) и 850 °С (5) в течение 5 мин; б) при продолжительности обработки 2 мин (1), 5 мин (2) и 10 мин (3) при 750 °С. 0 – необработанный образец

Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of steel 45 nitrided in solutions containing 15% ammonium chloride and 5% ammonia. a) treatment temperatures are 650 °C (1), 700 °C (2), 750 °C (3), 800 °C (4), 850 °C (5) for 5 min; б) processing times are 2 min (1), 5 min (2), and 10 min (3) for 750 °C. 0 – untreated sample

Результаты трибологических испытаний показали, что коэффициент трения азотированных образцов со смазкой во всех случаях ниже, чем у контрольного образца (табл. 3). Имеется тенденция увеличения массового износа при росте температуры, но более важным фактором оказывается про-

**Таблица 2**  
**Коррозионные характеристики стали 45, азотированной в аммиачном электролите**  
**Table 2. Corrosion characteristics of steel 45 nitrided in the electrolyte with ammonia**

T, °C	t, мин	j, мкА/см <sup>2</sup>		E <sub>корр</sub> , мВ	
		Есть	Нет	Есть	Нет
650	5	11,8	10,4	-600	-610
700	5	13,6	17,2	-707	-770
750	2	16,2	19,6	-643	-651
750	5	15,7	26,0	-628	-646
750	10	10,1	10,6	-686	-647
800	5	97,7	34,6	-700	-721
850	5	22,9	42,5	-810	-738
К		61,0		-590	

Примечания: Т – температура азотирования, t – продолжительность азотирования, j – плотность тока коррозии, E<sub>корр</sub> – потенциал коррозии, К – контрольный образец  
Nomenclature: T is nitriding temperature, t is processing time, j is corrosion current density, E<sub>corr</sub> is corrosion potential, K is reference sample

**Таблица 3**  
**Характеристики трения азотированной стали 45.**  
**Смазка «Литол-24»**

**Table 3. Results of wear testing of the nitrided steel 45 under lubricated conditions (engine oil "LITOL-24")**

T, °C	t, мин	Δm, мг	α
Аммиачный электролит			
650	5	0,30	0,120
700	5	0,50	0,145
750	2	0,65	0,143
750	5	0,50	0,153
750	10	0,10	0,139
800	5	0,70	0,148
850	5	1,50	0,134
Нитратный электролит			
650	5	0,80	0,135
700	5	1,20	0,133
750	2	1,90	0,167
750	5	0,95	0,156
750	10	0,40	0,133
800	5	3,65	0,153
850	5	1,85	0,153
К		0,95	0,170

Примечания: Т – температура азотирования, t – продолжительность азотирования, Δm – массовый износ, α – коэффициент трения, К – контрольный образец. Путь трения 500 м

Notes: T is nitriding temperature, t is processing time, Δm is weight loss, α is friction coefficient, K is reference sample. Sliding distance is 500 m

должительность обработки. Минимальный массовый износ обнаружен после азотирования в аммиачном электролите при 750 °С в течение 10 мин. Тот же режим азотирования в нитратном электролите приводит к большей потере массы, что коррелирует с меньшей твердостью нитридно-мартен-

ситного подслоя. Согласно ранее полученным данным эта твердость составляет 1150 HV в аммиачном электролите [7] и 930 HV в нитратном [8].

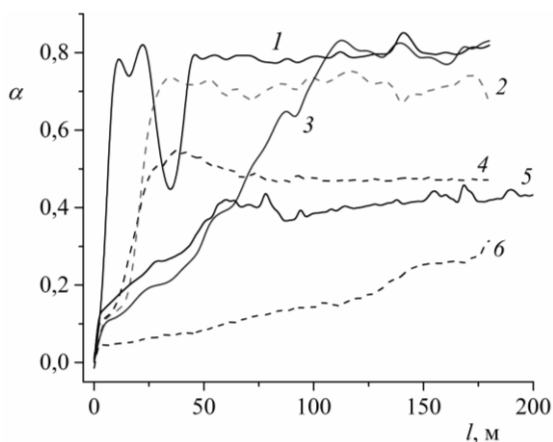


Рис. 2. Влияние пути скольжения на коэффициент сухого трения образцов, азотированных в аммиачном электролите (750 °С, 5 мин). 1, 5 – контрольные образцы. Нагрузка 10 Н (1, 2, 4) или 5 Н (3, 5, 6). Скорость скольжения 0,4 м/с (1–3) или 0,2 м/с (4–6)

Fig. 2. Effect of the sliding distance on the dry friction coefficient of samples nitrided in the ammonia-based electrolyte (750 °C, 5 min). 1, 5 are untreated samples. Normal load is 10 N (1, 2, 4) or 5 N (3, 5, 6). Sliding speed is 0.4 m/s (1–3) or 0.2 m/s (4–6)

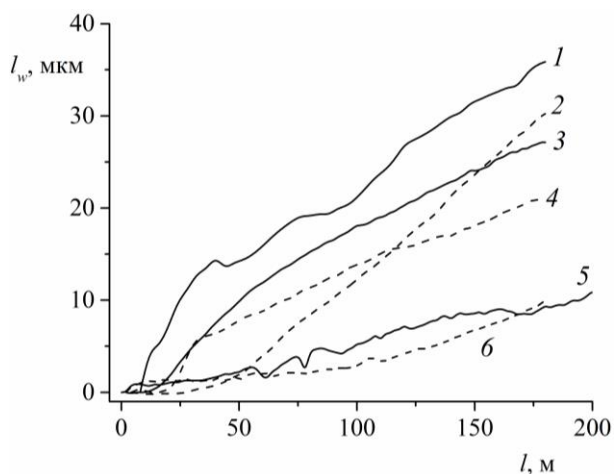


Рис. 3. Влияние пути скольжения на линейный износ образцов при сухом трении. 1, 5 – контрольные образцы. Нагрузка 10 Н (1, 3, 4) или 5 Н (2, 5, 6). Скорость скольжения 0,4 м/с (1, 2, 4) или 0,2 м/с (3, 5, 6)

Fig. 3. Effect of the sliding distance on the line wear rate of samples under dry condition. 1, 5 are untreated samples. Normal load is 10 N (1, 3, 4) or 5 N (2, 5, 6). Sliding speed is 0.4 m/s (1, 2, 4) or 0.2 m/s (3, 5, 6)

Испытания стали 45 в условиях сухого трения с шариком из стали ШХ15 в качестве контртела показали, что коэффициент трения снижается от 0,41 у контрольного образца до 0,28 у азотированного на пути скольжения 175 м при нагрузке 5 Н и скорости скольжения 0,2 м/с (рис. 2). Увеличение скорости скольжения от 0,2 до 0,4 м/с

приводит к росту коэффициента трения при всех нагрузках. Повышение нагрузки при скорости скольжения 0,4 м/с вызывает уменьшение коэффициента трения, что говорит о сохранении режима упругого контакта. Линейный износ азотированных образцов снижается от 32 мкм у необработанной стали до 16 мкм при нагрузке 10 Н и скорости скольжения 0,4 м/с на пути трения 150 м (рис. 3). Менее выражен эффект упрочнения при нагрузке 5 Н и скорости 0,2 м/с. При скольжении до 100 м износ в большей мере определяет нагрузка, но после этого заметную роль играет скорость скольжения.

### ВЫВОДЫ

Показана возможность снижения плотности тока коррозии стали 45 в среде сульфата натрия (0,1 н.) в 16 раз после анодного электролитно-плазменного азотирования в растворе хлорида аммония (15%) и нитрата аммония (5%) при 750 °С в течение 5 мин. Азотирование в растворе хлорида аммония (10%) и аммиака (5%) при 750 °С в течение 10 мин позволяет снизить плотность тока коррозии стали 45 в 6 раз. Повышение коррозионной стойкости стали связано с образованием поверхностного оксидного слоя и нитридно-мартенситной зоны.

Испытания образцов на трение со смазкой показали, что коэффициент трения образцов, азотированных при всех условиях, снижается по сравнению с контрольным образцом. Массовый износ стали 45, азотированной в аммиачном электролите при 750 °С в течение 10 мин уменьшается более чем в 9 раз по сравнению с контрольным образцом при снижении коэффициента трения от 0,17 до 0,12. Азотирование в нитратном электролите также дает наименьший износ при 750 °С за 10 мин, но он уступает результату аммиачного электролита из-за меньшей твердости нитридно-мартенситного подслоя.

Испытания стали 45 также показали снижение коэффициента сухого трения от 0,41 у контрольного образца до 0,28 у азотированного (750 °С, 5 мин) на пути скольжения 175 м. Повышение нагрузки приводит к уменьшению коэффициента трения, что говорит о сохранении режима упругого контакта и хорошей прирабатываемости оксидного слоя в изученных пределах. Линейный износ образцов снижается от 35 до 21 мкм при нагрузке 10 Н и скорости скольжения 0,4 м/с на пути 150 м.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-13-10018) Костромского государственного университета.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F.** Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. N 5–6. P. 1745–1750.
2. **Roy A., Tewari R.K., Sharma R.C., Sherhar R.** Feasibility study of aqueous electrolyte plasma nitriding. *Surface engineering.* 2007. V. 23. N 4. P. 243–246.
3. **Skakov M., Rakhadilov B., Scheffner M., Karipbaeva G., Rakhadilov M.** Electrolyte plasma nitriding of high-speed steel. *Applied Mechanics and Materials.* 2013. V. 379. P. 161–166.
4. **Kong J. H., Takeda T., Okumiya M., Tsunekawa Y., Yoshida M., Kim S.G.** The Study about Surface Modification of Steel by Water Plasma. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen. 2012. P. 157–160.
5. **Белкин П.Н.** Анодная электрохимико-термическая модификация материалов на основе железа и титана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 65–69.
6. **Belkin P.N., Pasinkovskij E.A.** Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solution. *Metal Science and Heat Treatment.* 1989. V. 31. N 5–6. P. 331–337.
7. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of oxide layer on carbon diffusion during anode plasma electrolytic carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229.
8. **Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N.** Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 269. P. 308–313.
9. **Andrei V., Vlaicu Gh., Fulger M., Ducu C., Diaconu C., Oncioiu Gh., Andrei E., Bahrim M., Gheboianu A.** Chemical and structural modifications induced in structural materials by electrochemical processes. *Romanian Reports in Physics.* 2009. V. 61. N 1. P. 95–104.
10. **Белкин П.Н., Жиров А.В., Дьяков И.Г.** Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 89–93.
11. **Кусманова Ю.В., Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н.** Анодная электролитно-плазменная нитроцементация стали в водном электролите на основе ацетонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 40–45.
12. **Fuji S., Fushimi S., Hashimoto M.** Analysis of the surface of the heat-resistant steel subjected oxynitriding. *J. Jap. Soc. Heat. Treat.* 1982. V. 22. N 2. P. 105.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F.** Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. N 5–6. P. 1745–1750. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.046.
2. **Roy A., Tewari R.K., Sharma R.C., Sherhar R.** Feasibility study of aqueous electrolyte plasma nitriding. *Surface engineering.* 2007. V. 23. N 4. P. 243–246. DOI: 10.1179/174329407X215285.
3. **Skakov M., Rakhadilov B., Scheffner M., Karipbaeva G., Rakhadilov M.** Electrolyte plasma nitriding of high-speed steel. *Applied Mechanics and Materials.* 2013. V. 379. P. 161–166. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.379.161.
4. **Kong J. H., Takeda T., Okumiya M., Tsunekawa Y., Yoshida M., Kim S.G.** The Study about Surface Modification of Steel by Water Plasma. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen. 2012. P. 157–160.
5. **Belkin P.N.** Anode electrochemical and heat modification of iron and titanium alloys. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 2. P. 65–69 (in Russian).
6. **Belkin P.N., Pasinkovskij E.A.** Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solution. *Metal Science and Heat Treatment.* 1989. V. 31. N 5–6. P. 331–337. DOI: 10.1007/BF00801655.
7. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of oxide layer on carbon diffusion during anode plasma electrolytic carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229. DOI: 10.1134/S2070205114020099.
8. **Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N.** Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 269. P. 308–313. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.033.
9. **Andrei V., Vlaicu Gh., Fulger M., Ducu C., Diaconu C., Oncioiu Gh., Andrei E., Bahrim M., Gheboianu A.** Chemical and structural modifications induced in structural materials by electrochemical processes. *Romanian Reports in Physics.* 2009. V. 61. N 1. P. 95–104.
10. **Belkin P.N., Zhirov A.V., Dyakov I.G.** Dissolution and oxidation of carbon steels at anode heating in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 2. P. 89–93 (in Russian).
11. **Kusmanova Yu.V., Kusmanov S.A., Naumov A.R., Belkin P.N.** Anode plasma electrolytic nitrocarburising of steel in acetonitrile-based aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 40–45 (in Russian).
12. **Fuji S., Fushimi S., Hashimoto M.** Analysis of the surface of the heat-resistant steel subjected oxynitriding. *J. Jap. Soc. Heat. Treat.* 1982. V. 22. N 2. P. 105.

Поступила в редакцию 24.08.2016

Принята к опубликованию 01.12.2016

Received 24.08.2016

Accepted 01.12.2016

**Для цитирования:**

Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D печати расплавленной полимерной нитью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 87–94.

**For citation:**

Platonov M.M., Petrova G.N., Larionov S.A., Barbotko S.L. Optimization of low flammable polycarbonate based on polymeric composition for molten thread 3D-printing technology. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 87–94.

УДК: 678.073

**М.М. Платонов, Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, С.Л. Барботько**

Максим Михайлович Платонов (✉), Галина Николаевна Петрова, Сергей Александрович Ларионов  
Лаборатория «Полимерные материалы со специальными свойствами», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: admin@viam.ru, plmm@bk.ru, petrovagn@viam.ru (✉)

Сергей Львович Барботько

Лаборатория «Климатические, микробиологические исследования и испытания на пожаробезопасность», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: slbarbotko@yandex.ru

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ С ПОНИЖЕННОЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ РАСПЛАВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ НИТЬЮ**

*В статье представлены результаты оптимизации состава термопластичной полимерной композиции с целью создания нового материала с пониженной пожарной опасностью для технологии 3D печати расплавленной полимерной нитью. На основании проведенных исследований показано, что композиция на основе поликарбоната, содержащая в своем составе модификатор реологии и антипирен, обладает вязкостью, сопоставимой с используемыми для 3D печати материалами, такими как ABS-пластик и Nylon-618, а также улучшенными характеристиками пожарной опасности. Полученные результаты могут найти применение при создании функциональных изделий для интерьера авиационной техники методами 3D печати, отвечающих требованиям АП-25 по характеристикам пожарной опасности.*

**Ключевые слова:** поликарбонат, полибутилентерефталат, 3D печать, fused deposition modeling (FDM), характеристики пожарной опасности

**M.M. Platonov, G.N. Petrova, S.A. Larionov, S.L. Barbotko**

Maxim M. Platonov (✉), Galina N. Petrova, Sergey A. Larionov

Laboratory of Polymer Materials with Special Properties, All-Russian scientific research institute of aviation materials, Radio st., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: admin@viam.ru (✉), plmm@bk.ru, petrovagn@viam.ru

Sergeiy L. Barbotko

Laboratory of Climatic, Microbiological Researches and Tests for Fire Safety, All-Russian scientific research institute of aviation materials, Radio st., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: slbarbotko@yandex.ru

### OPTIMIZATION OF LOW FLAMMABLE POLYCARBONATE BASED ON POLYMERIC COMPOSITION FOR MOLTEN THREAD 3D-PRINTING TECHNOLOGY

*This article contains results of composition optimization of thermoplastic polymeric mixture for the development of new low flammable material for molten thread 3D-printing technology. In order to receive qualitative polycarbonate - main material for aviation purpose functional products- a couple of tasks were solved – namely decreasing of polycarbonate melt viscosity and flammability characteristics. On the first step polybutylene terephthalate (PBT) and ABS-plastic were used for decreasing in polymeric melt viscosity. Both PBT and ABS have low viscosity melts. Incorporation of these substances into polycarbonate leads to decreasing in effective viscosity and consequently in processing temperature. On a second step the influence of halogenated fire retardant decabrombiphenyl oxide (DBDFO) in amount of 3-10% on flammability characteristics (combustibility, smoke generation, oxygen index, heat release intensity) of researched mixtures was investigated. Fire retardant incorporation allows decreasing the duration of residual burning from 22 to 1-3 s and thus, transferring material from burning to self-extinguishing type. Investigation of smoke generation shows that all mixtures belong to III group of medium fumed materials with smoke generation properties not exceeding upper level (for this group) – 200 units. Besides, it has been shown that incorporation of DBDFO permits to decrease maximum velocity of heat liberation, 18-40% reduce total amount of liberated heat during first two minutes and 26-40% increase in the time of maximum reaching. It has been figured out that increasing in fire retardant amount leads to insignificant increasing in strength properties, decreasing in tensile strength and deformation characteristics. This may be explained by the presence of fire retardant fractions having lower level strength and deformation properties. In this way basing on the conducted studies it has been shown that polycarbonate mixture comprising rheology modifier and fire retardant possesses viscosity similar as 3D-printing suitable materials (ABS, Nylon-618) and advanced flammability characteristics. Investigation results may be used for creating of aviation interior functional products satisfying to Aviation Rules standards for fire hazard and capable for recycling by 3D-printing technology.*

**Key words:** polycarbonate, polybutylene terephthalate, 3D-printing, fused deposition modeling, flammability characteristics

#### ВВЕДЕНИЕ

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2.: Конструкционные ПКМ («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г») [1-4]. Проблема со-

здания новых термопластичных полимерных материалов с пониженной пожарной опасностью, бесспорно, является актуальной в связи с активным внедрением полимерных материалов во многие сферы деятельности человека, в том числе в области, где требования к пожаробезопасности

являются определяющими (например, авиастроение, ракетно-космическая техника, автомобилестроение) [5-12]. С другой стороны, помимо классических методов переработки термопластов, таких как литье под давлением и экструзия, в последнее время активно развиваются аддитивные технологии переработки [13-14]. Например, технология послойной укладки расплавленной полимерной нити [15-16], имеющая в англоязычной и отечественной литературе аббревиатуру FDM (fused deposition modeling).

Развитие направления FDM 3D печати связывают не только с оптимизацией параметров синтеза: расположение детали, толщина монослоя, скорость печати и так далее, но и с решением ряда материаловедческих задач: создание материалов со специальными свойствами, снижение усадки, оптимизация реологии расплава и теплофизических свойств с учетом специфики послойного формирования объектов [17-23].

На сегодняшний день FDM технология с успехом используется для создания дизайнерских прототипов, мастер моделей для металлического литья и функциональных изделий.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие термопластичные полимерные материалы: поликарбонат (ПК) марки PC-007 (ТУ 2226-173-00203335-2007.) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань), полибутилентерефталат (ПБТ), сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС-пластик). В качестве антипирена использован декабромдифенилксид (ДБДФО).

Получение полимерных композиций для проведения испытаний осуществлялось с использованием лабораторного двухшнекового экструдера фирмы Scamex (Франция). Образцы для проведения механических испытаний изготавливались как методом литья под давлением на термопластавтомате ARBURG ALLROUNDER 320C, так и на FDM принтере Magnum Creative 2 PRO. Полимерная нить (стренга) для FDM печати диаметром  $1,7 \pm 0,1$  мм была получена экструзией расплава композиции через фильеру соответствующего диаметра.

Реологические свойства изучали в соответствии с ГОСТ 11645 (показатель текучести расплава – ПТР) и с использованием вискозиметра CEAST Rheo 2000 Single. Температуру размягчения по ВИКа определяли в соответствии с ГОСТ 15065, механические свойства – по ГОСТ 11262. Плотность определяли методом гидростатическо-

го взвешивания по ГОСТ 15139-69, прочность при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262-80, модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 9550-81.

Испытания по определению характеристик горючести термопластичных композиций проводили в камере АА07 в соответствии с требованиями АП 25 Приложение F Часть I, ОСТ1 90094. Сущность метода заключается в воздействии пламени горелки на образец в течение заданного времени и установлении нормируемых характеристик после удаления источника воспламенения.

Испытания по определению характеристик дымообразования проводили в дымовой камере SD 1С (фирма «GOVMARK», США) в соответствии с требованиями АП 25 Приложение F часть V, ГОСТ 24632. Метод основан на определении удельной оптической плотности дыма при термическом разложении образца материала на основании измерения интенсивности светового потока, проходящего через задымленное пространство в испытательной камере. Испытания проводили при тепловом потоке на образец, равном  $25 \text{ кВт/м}^2$ . Контролируемые параметры: оптическая плотность дыма за 2, 4 мин и максимально достигаемая в процессе эксперимента.

Кислородный индекс определяли на установке FTT 100 OI фирмы —Fire Testing Technology Limited, Великобритания. Сущность метода заключается в определении минимальной концентрации кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, необходимой для поддержания процесса свечного горения образца.

Испытания по определению характеристик тепловыделения проводили в проточном калориметре типа OSU на установке HRR-3 согласно требованиям АП 25 Приложение F часть IV, СТБ 1-595-20-341. Метод основан на определении количества выделившегося тепла при горении образца под воздействием внешнего теплового потока. Испытания проводили при падающем тепловом потоке на образец, равном  $35 \text{ кВт/м}^2$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения качественного материала на основе поликарбоната для функциональных изделий авиационного назначения, отвечающих нормам АП-25 по пожарной опасности и перерабатываемых FDM технологиями аддитивного синтеза, были решены следующие задачи:

- снижение вязкости расплава поликарбоната;
- снижение характеристик пожарной опасности поликарбоната.



При температуре 240-260 °С поликарбонат имеет высокую вязкость расплава, поэтому его переработка на FDM принтере возможна при температуре выше 280 °С, при этом деструкция полимера становится значительной. Поскольку, одним из продуктов деструкции является Бисфенол А, который в 2010 г был официально признан вредным для здоровья, применение поликарбоната при повышенных температурах более 270 °С в настольных FDM принтерах может оказать отрицательное воздействие на здоровье.

На первом этапе для снижения вязкости расплава полимера были опробованы полибутилентерефталат (ПБТ) и сополимер акрилонитрил/бутадиен/стирол (АБС) пластик. И ПБТ, и АБС имеют низкую вязкость расплава. При введении указанных технологических добавок в поликарбонат снижаются эффективная вязкость и, как следствие, температура переработки. Результаты исследования влияния модифицирующих добавок на показатель текучести расплава при 280 °С и нагрузке 2,16 кг и горючесть композиций на основе поликарбоната представлены в табл. 1

Таблица 1

Влияние модифицирующих добавок на горючесть и реологические свойства композиций на основе поликарбоната

Table 1. The modifiers influence on flammability and rheological properties of polycarbonate based mixtures

ПК + технологическая добавка в количестве, %		Продолжительность остаточного горения, с	ПТР, г/10мин (T = 280 °С, P = 2,16 кг)
Исходный ПК	0	≥28	11,1
АБС	10	21	19,8
	15	18	22,8
ПБТ	10	22	18,3
	15	19	22,1

Было установлено, что при введении модифицирующих добавок не происходит улучшения пожаробезопасных свойств: все исследованные композиции, как и исходный ПК, являются сгорающими. В то же время, введение данных добавок (АБС, ПБТ) оказывает значительное влияние на текучесть композиций, причем с повышением содержания добавок в композиции (с 10 до 15%) текучесть композиций увеличивается, что позволит снизить температуру переработки композиций до 240-260 °С. При содержании добавок в количестве 25% текучесть оказалась настолько высокой, что при указанных условиях испытаний измерить ее не удалось.

На втором этапе было изучено влияние галогенсодержащего антипирена – декабромдифени-

локсида (ДБДФО) на характеристики пожарной опасности (горючесть, дымообразование, кислородный индекс, интенсивность тепловыделения) исследуемых композиций. Результаты исследования влияния концентрации ДБДФО в составе композиции ПК + 10% ПБТ на характеристики пожарной опасности представлено на рис. 1-3 и табл. 2

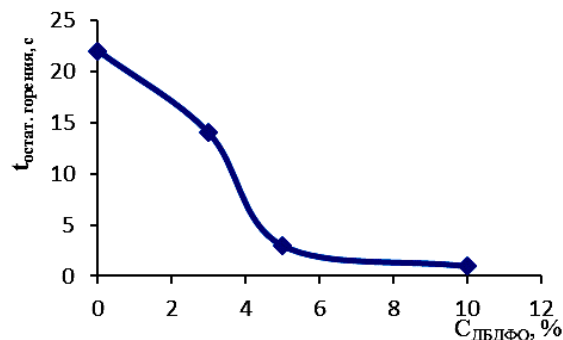


Рис. 1. Зависимость горючести композиций состава (90-Х)% ПК+10% ПБТ+ Х% ДБДФО от концентрации антипирена  
Fig. 1. Dependence of flammability of [(90-Х)% PC+10% PBT+ Х% DBDFO] mixture compositions on fire retardant concentration

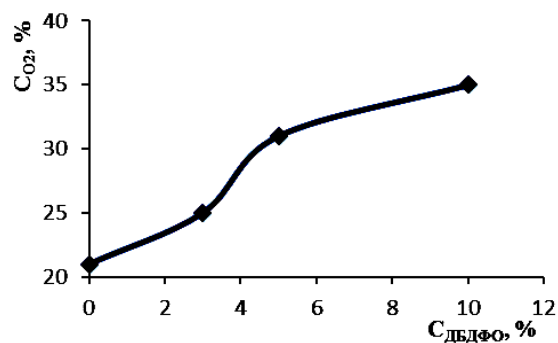


Рис. 2. Зависимость кислородного индекса композиций состава (90-Х)% ПК+10% ПБТ+ Х% ДБДФО от концентрации антипирена

Fig. 2. Dependence of oxygen index of [(90-Х)% PC+10% PBT+ Х% DBDFO] mixture compositions on fire retardant concentration

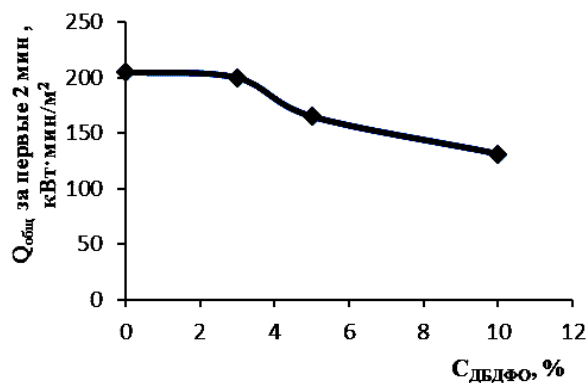


Рис. 3. Зависимость тепловыделения композиций состава (90-Х)% ПК+10% ПБТ+ Х% ДБДФО от концентрации антипирена  
Fig. 3. Dependence of heat release of [(90-Х)% PC+10% PBT+ Х% DBDFO] mixture compositions on fire retardant concentration

На рис. 1 показано, что в исходном состоянии композиция является сгорающей. Введение антипирена позволяет снизить продолжительность остаточного горения с 22 до 1-3 с и осуществить переход из класса сгорающих материалов в самозатухающие.

Исследование дымообразования (табл. 2) показывает, что все композиции входят в III группу – группу среднедымящих материалов: показатели дымообразования не превышают максимального значения для данной группы - 200 ед. Но указанные показатели несколько увеличиваются при введении антипирена, что является ожидаемым фактом – бромсодержащие антипирены повышают содержание дыма в композиции. Однако, введение ДБДФО в композицию в количестве до 10 % не отражается на категории (группе) по дымообразованию.

Таблица 2

Зависимость дымообразования композиции от содержания ДБДФО  
Table 2. Dependence of mixture smoke generation on DBDFO content

Исходные компоненты	Режим испытания	Показатели дымообразования, сред.		
		$D_2$	$D_4$	$D_{max}$
90% ПК + 10% ПБТ без антипирена	горение	11-21	29-41	90-98
	пиролиз	2-5	10-14	53-65
87% ПК + 10% ПБТ + 3% ДБДФО	горение	29-35	79-89	171-180
	пиролиз	4-7	12-16	73-85
85% ПК + 10% ПБТ + 5% ДБДФО	горение	43-72	87-134	193-194
	пиролиз	5-8	16-23	100-103
80% ПК + 10% ПБТ + 10% ДБДФО	горение	75-90	95-150	200-205
	пиролиз	10-15	18-30	120-134

Из полученных результатов (рис. 2) видно, что оптимальным количеством антипирена для композиции на основе поликарбоната является 5-10%, так как для обеспечения самозатухания материала значение кислородного индекса должно превышать 27%.

Характеристика тепловыделения является наиболее жестким для допуска материалов к использованию в отделке салона и является одним из основных требований, предъявляемых к листовым полимерным композиционным материалам. Для литевых материалов, к которым также можно отнести детали, выращенные по технологии FDM, требования по тепловыделению не предъявляются, но в данной работе такие исследования

были проведены с целью оценки эффективности влияния антипирена. Поэтому приведенные на рис. 3 данные носят относительный характер. Испытания показали, что введение антипирена ДБДФО в состав композиций позволяет снизить максимальную скорость выделения тепла и общее количество выделившегося тепла за первые две минуты на 18-40% и повысить время достижения максимума на 26-40%.

Таблица 3

Влияние концентрации антипирена на прочностные и деформационные характеристики термопластичных композиций на основе ПК и ПБТ  
Table 3. The fire retardant concentration influence on strength and deformation characteristics of thermo-plastic PC and PBT based mixtures

Исходные компоненты	Предел текучести при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
90% ПК + 10% ПБТ без антипирена	53,1	9,1	48,3	98,2
88,5% ПК + 10% ПБТ + 1,5% ДБДФО	53,5	10,8	47,6	86,7
87% ПК + 10% ПБТ + 3% ДБДФО	54,3	11,0	45,5	78,8
85% ПК + 10% ПБТ + 5% ДБДФО	56,8	11,0	43,3	71,2
80% ПК + 10% ПБТ + 10% ДБДФО	57,9	11,3	41,2	35

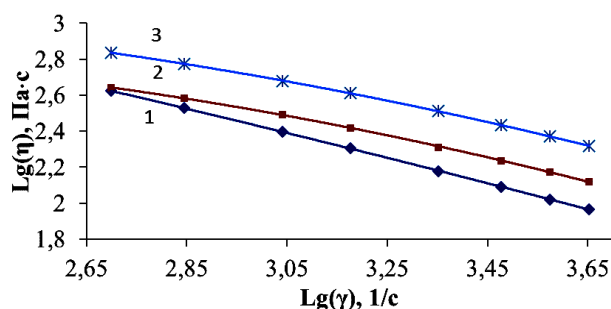


Рис. 4. Сравнительная диаграмма вязкостей материалов при T=240 °C: 1-ABS; 2- Nylon 618; 3- ПК+полиэфир+5% ДБДФО  
Fig. 4. Comparative viscosity chart of materials at 240 °C: 1-ABS; 2- Ny-lon 618; 3- PC+polyester+5% DBDFO

Влияние концентрации антипирена на механические характеристики композиции на основе ПК и полиэфира представлены в табл. 3. Показано, что с повышением содержания антипирена прочностные свойства при текучести композиции незначительно повышаются, прочность при растяже-



Таблица 4

Сравнительные свойств образцов из материала Nylon-618 (США) и композиции 85%ПК+10%ПБТ+5%ДБДФО, полученных по технологии литья под давлением (ЛПД), и методом послойного синтеза по FDM технологии

Table 4. Comparative properties of Nylon-618 (USA) and [85% PC + 10%PBT + 5% DBDFO] mixture composition, prepared according to injection molding and fused deposition modeling techniques

Технология	Показатели свойств	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Nylon 618				
Литье под давлением (ЛПД)		1100	39,6	1,0
Технология FDM	заполнение 100 %	1020	28,1	0,5
	сохранение свойств в сравнении с ЛПД, %	93	71	50
85%ПК+10%ПБТ+5%ДБДФО				
Литье под давлением (ЛПД)		1270	53,5	2,1
Технология FDM	заполнение 100 %	1070	31,7	1,4
	сохранение свойств в сравнении с ЛПД, %	84	59	67

нии и деформационные характеристики снижаются, что можно объяснить наличием фракций ан-

типирена, обладающих более низким уровнем прочностных и деформационных характеристик.

На вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single были исследованы реологические свойства разрабатываемого материала. На рис. 4 показано, что композиции на основе поликарбоната, благодаря проведенной модификации, по реологическим свойствам сопоставимы с базовыми импортными материалами для FDM (ABS, Nylon 618).

В дальнейшем было проведено изучение влияния технологии переработки материалов (литье под давлением и FDM) на основные физико-механические характеристики (табл. 4).

#### ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований предложена новая термопластичная композиция, отвечающая требованиям пожарной опасности по нормам АП 25 приложение F часть IV. По реологическим характеристикам материал сопоставим со стандартными материалами для FDM аддитивной технологии типа ABS и Nylon 618, по прочностным характеристикам новый материал превосходит конструкционный материал Nylon 618 (США) для FDM технологии (табл. 4) на 11,0%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-29-10186.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г». *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники. *Вестн. Рос. акад. наук*. 2012. Т. 82. № 6. С. 520-530.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение. В кн.: Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2-14.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России. *Сб. науч.-информац. материалов*. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
5. Авиационные правила. Часть 25. Самолёты транспортной категории. Редакция 4 с поправками 1 – 7 / Межгосуд. авиац. комитет. ОАО «Авиаиздат». 2013. 278 с.
6. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната. *Труды ВИАМ*. 2013. № 6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2016).

#### REFERENCES

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE "VIAM" SSC RF in realization of Strategic directions of development of materials and technologies of their processing for period up to 2030 year. *Aviatsionnye materialy iologii*. 2015. N 1 (34). P. 3-33 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aeronautics. *Vestnik Ros. Akademii Nauk*. 2012. V. 82. N 6. P. 520-530 (in Russian).
3. Kablov E.N. Aerospace material science. In book: All materials. Encyclopedic Handbook. 2008. N 3. P. 2-14 (in Russian).
4. Kablov E.N. Tendencies and landmarks of innovative development of Russia. Coll. of Sci.-Inf. Proceedings. M.: VIAM. 2015. 720 p. (in Russian).
5. Aviation regularities. Part 25. Transport airplanes. Reduction 4 with corrections 1-7. Interstate aviation committee. OAO Aviaizdat. 2013. 278 p. (in Russian).
6. Petrova G.N., Rumyantseva T.V., Beyder E.Ya. Influence of modifying additions on fire safety properties and technology of polycarbonate. *Trudy VIAM*. 2013. N 6. URL: <http://www.viam-works.ru> (in Russian).

7. **Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцев Т.В.** Пожаробезопасные литые термопласты и термоэластопласты. *Труды ВИАМ*. 2013. № 11. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2016).
8. **Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М.** Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами. *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 1. С. 25-29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
9. **Барботко С.Л.** Пожаробезопасность авиационных материалов. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 431-439.
10. **Барботко С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н.** Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 1. Испытания на горючесть. Влияние толщины образца на регистрируемые характеристики. *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. № 1. С. 40-49.
11. **Барботко С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н.** Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 2. Испытания на горючесть – влияние продолжительности экспозиции пламенем горелки. *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. № 3. С. 13-24.
12. **Барботко С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н.** Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 3. Испытания на дымообразование – влияние толщины монолитного образца полимерного композиционного материала. *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. № 4. С. 7-23.
13. **Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L.** Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. V. 67. P. 1191-1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
14. **Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G.** Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. V. 83. P. 389-405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
15. **Novakova-Marcincinova L., Kuric I.** Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology. *Manuf. and Ind. Eng.* 2012. V. 11. N 1. P. 24-27.
16. **Hill N., Haghi M.** Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate. *Rapid Prototyping J.* 2014. V. 20. N 3. P. 221-227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039.
17. **Masood S.H., Song W.Q.** Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using Fused deposition modeling. *Materials and Design*. 2004. V. 25. P. 587-594. DOI: 10.1016/j.matdes.2004.02.009.
18. **Croccolo D., De Agostinis M., Olmi G.** Experimental characterization and analytical modelling of the mechanical behavior of fused deposition processed parts made of ABS-M30. *Computational Materials Science*. 2013. V. 79. P. 506-518. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.06.041.
19. **Turner B., Strong R., Gold S.** A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping J.* 2014. V. 20. N 3. P. 192-204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.
7. **Petrova G.N., Beiyder E.Ya., Perfilova D.N., Rumyantseva T.V.** Fire safety cast thermo polymers and thermo elastic polymers. *Trudy VIAM*. 2013. N 11. <http://www.viam-works.ru> (in Russian).
8. **Gryaznov V.I., Petrova G.N., Yurkov G.Yu., Buznik V.M.** Mixed thermo elastic polymers with special properties. *Aviatsionnye materualy i tekhnologii*. 2014. N 1. P. 25-29 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
9. **Barbotko S.L.** Fire safety of aviation materials. *Aviatsionnye materualy i tekhnologii*. 2012. N 5. P. 431-439 (in Russian).
10. **Barbotko S.L., Vol'nyiy O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N.** Features of tests of aviation materials on fire safety. Part 1. Combustibility tests. The influence of sample thickness on registered parameters. *Pozharovzryvobezopastnost*. 2015. N 1. P. 40-49 (in Russian).
11. **Barbotko S.L., Vol'nyiy O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N.** Features of tests of aviation materials on fire safety. Part 2. Combustibility tests. The influence of exposition with burner flame. *Pozharovzryvobezopastnost*. 2015. N 3. P. 13-24 (in Russian).
12. **Barbotko S.L., Vol'nyiy O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N.** Features of tests of aviation materials on fire safety. Part 3. Smoke formation tests. The influence of thickness of solid sample of polymer composite material. *Pozharovzryvobezopastnost*. 2015. N 4. P. 7-23 (in Russian).
13. **Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L.** Additive manufacturing and its societal impact: a literature review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. V. 67. P. 1191-1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
14. **Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G.** Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. V. 83. P. 389-405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
15. **Novakova-Marcincinova L., Kuric I.** Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology. *Manuf. and Ind. Eng.* 2012. V. 11. N 1. P. 24-27.
16. **Hill N., Haghi M.** Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate. *Rapid Prototyping J.* 2014. V. 20. N 3. P. 221-227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039.
17. **Masood S.H., Song W.Q.** Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using Fused deposition modeling. *Materials and Design*. 2004. V. 25. P. 587-594. DOI: 10.1016/j.matdes.2004.02.009.
18. **Croccolo D., De Agostinis M., Olmi G.** Experimental characterization and analytical modelling of the mechanical behavior of fused deposition processed parts made of ABS-M30. *Computational Materials Science*. 2013. V. 79. P. 506-518. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.06.041.
19. **Turner B., Strong R., Gold S.** A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping J.* 2014. V. 20. N 3. P. 192-204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.

20. **Durgun I., Ertan R.** Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost. *Rapid Prototyping J.* 2014. V. 20. N 3. P. 228–235. DOI: 10.1108/RPJ-10-2012-0091.
21. **Riddick J.C., Haile M.A., Wahlde R.V., Cole D.P., Bamiduro O., Johnson T.E.** Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling. *Additive Manufacturing.* 2016. V. 11. P. 49–59. DOI: 10.1016/j.addma.2016.03.007.
22. **Dul S., Fambri L., Pegoretti A.** Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites. *Composites: Part A.* 2016. V. 85. P. 181–191. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.03.013.
23. **Domingo-Espin M., Puigoriol-Forcada J. M., Garcia-Granada A.-A., Llumà J., Borros S., Reyes G.** Mechanical property characterization and simulation of fused deposition modeling Polycarbonate parts. *Materials & Design.* 2015. V. 83. P. 670–677. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.074.
20. **Durgun I., Ertan R.** Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost. *Rapid Prototyping J.* 2014. V. 20. N 3. P. 228–235. DOI: 10.1108/RPJ-10-2012-0091.
21. **Riddick J.C., Haile M.A., Wahlde R.V., Cole D.P., Bamiduro O., Johnson T.E.** Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling. *Additive Manufacturing.* 2016. V. 11. P. 49–59. DOI: 10.1016/j.addma.2016.03.007.
22. **Dul S., Fambri L., Pegoretti A.** Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites. *Composites: Part A.* 2016. V. 85. P. 181–191. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.03.013.
23. **Domingo-Espin M., Puigoriol-Forcada J. M., Garcia-Granada A.-A., Llumà J., Borros S., Reyes G.** Mechanical property characterization and simulation of fused deposition modeling Polycarbonate parts. *Materials & Design.* 2015. V. 83. P. 670–677. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.074.

Поступила в редакцию 23.09.2016  
Принята к опубликованию 20.12.2016

Received 23.09.2016  
Accepted 20.12.2016

**Для цитирования:**

Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 95–101.

**For citation:**

Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Mikhailova N.N., Mryasova L.M., Kuznetsov V.M., Zlotskiy S.S. Plant growth regulators based on cyclic ketals and their derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 95–101.

УДК: 547.057

**Г.З. Раскильдина, Ю.Г. Борисова, Н.Н. Михайлова, Л.М. Мрясова, В.М. Кузнецов, С.С. Злотский**

Гульнара Зинуровна Раскильдина (✉), Юлианна Геннадьевна Борисова,  
Наталья Николаевна Михайлова, Семен Соломонович Злотский

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: graskildina444@mail.ru (✉), yulianna\_borisova@mail.ru, ximik2008@mail.ru, nocturne@mail.ru

Луиза Минибулатовна Мрясова

Лаборатория исследований гербицидных препаратов, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством, ул. Ульяновых, 65, Уфа, Российская Федерация, 450112

E-mail: luizaai29@mail.ru

Вячеслав Маркович Кузнецов

Лаборатория препаративных форм, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством, ул. Ульяновых, 65, Уфа, Российская Федерация, 450112

E-mail: luizaai29@mail.ru

## **РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

*Изучена гербицидная активность ряда замещенных циклических кеталей, их производных и алкенилмалонатов. Результаты скрининга показали, что активность по отношению к пшенице диола с аллилокси-группой близка к эталону. На горохе гербицидная активность кеталей и их производных эффективна только в плане ингибирования массы побега. Алкенилмалонаты показали лучшее ингибирование массы побега пшеницы, чем гороха. Полученные результаты доказывают перспективность создания гербицидных препаратов на основе алкенилмалонатов, замещенных диолов и ацеталей.*

**Ключевые слова:** гербициды, циклические ацетали, диолы, эфиры, алкенилмалонаты, биологическая активность

**G.Z. Raskil'dina, Yu.G. Borisova, N.N. Mikhaiylova, L.M. Mryasova, V.M. Kuznetsov, S.S. Zlotskiy**

Gul'nara Z. Raskil'dina (✉), Yulianna G. Borisova, Natalia N. Mikhaiylova, Semyon S. Zlotskiy

Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: graskildina444@mail.ru (✉), yulianna\_borisova@mail.ru, ximik2008@mail.ru, nocturne@mail.ru

Louise M. Mryasova

Laboratory of Herbicidal Preparation Studies, SBI «Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators with Experimental Production», Ulyanov st., 65, Ufa, 450112, Russia

E-mail: luizaai29@mail.ru

Vyacheslav M. Kuznetsov

Laboratory of Preparative Forms, SBI «Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators with Experimental Production», Ulyanov st., 65, Ufa, 450112, Russia

E-mail: luizaai29@mail.ru

## PLANT GROWTH REGULATORS BASED ON CYCLIC KETALS AND THEIR DERIVATIVES

*Low toxicity of polyfunctional 1,3-dioxocyclicalkanes to soil bacteria allows to consider the compounds of this class as perspective herbicides. In this regard, we studied the herbicidal activity of a series of substituted cyclic ketals, their derivatives and alkenylmalonates. On the basis of commercially available triols the corresponding cyclic ketals were obtained with a yield more than 90%. O-alkylation of alcohol according to the methods led to the corresponding ethers and esters. The glycerol monoethers were obtained quantitatively by acid hydrolysis of ketals. Growth-regulatory activity of the synthesized compounds was determined in vitro on wheat and pea seedlings according to a known procedure (aromatic solvent - nefras A 150/330, surfactant - oxyethylated izononilfenol neonol AF-9-12). Evaluation of herbicidal activity of preparations was carried out in the laboratory. During 3 days length (L, mm) and weight (m, g) seedlings in comparison with the control option was measured. Without herbicide on seedlings the monocotyledonous and dicotyledonous plants are placed in Petri dishes containing water emulsion of active substances with a concentration of 5 mg / l and 10 mg / l for peas and 50 mg / l and 100 mg / l for wheat. As a reference well-known herbicide, Oktapon Extra, was used. The diol with allyloxydiol group showed the best results towards wheat. This compound successfully inhibits the increase in the length and weight of escape and gives close results to the standard. For peas, ketals and derivatives thereof are effective only in terms of inhibition of the shoot masses. Heterocyclic alcohol and glycols are superior to the standard, and a ketal at a concentration of 10 mg / l practically corresponds to it. Alkenylmalonates were more effective in inhibiting the escape weight wheat than peas. In particular, at a concentration of 100mg / l effectiveness of methallyl derivatives of trans-1,3-dichloropropene coincides to the standard. Physical and chemical characteristics of the compounds were proved by NMR and mass spectra. Screening results showed that activity of diol with allyloxy group is close to the ideal attitude to wheat. Ketals and their derivatives show the herbicidal activity only at inhibition of the mass escape of peas. Results of alkenylmalonates were better at inhibition of the mass escape of wheat than peas. The obtained results prove prospectivity of producing of herbicidal drugs based on the alkenylmalonates substituted diols and acetals, as a new generation of herbicides.*

**Key words:** herbicides, cyclic ketals, diols, ethers, alkenylmalonates, biological activity

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в структуре молекул химических средств защиты растений часто присутствуют кислородсодержащие гетероциклические фрагменты [1]. Ранее нами было показано, что ряд циклических ацеталей обладает способностью влиять на развитие одно- и двудольных сельскохозяйственных культур [2, 3]. Низкая токсичность полифункциональных 1,3-диоксациклоалканов по отношению к находящимся в почве бактериям позволяет рассматривать соединения этого класса в качестве перспективных гербицидов [4].

Целью настоящей работы является оценка способности замещенных циклических кеталей и их производных регулировать рост гороха и пшеницы.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series "Carlo Erba" с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50-280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин., температура детектора 250 °С, температура испарителя 300 °С. Хроматомасс-спектры записывали на приборах «Fisons» (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200 °С, температура прямого ввода 50-270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, колонка Thermo TR-5MS 50×2,5·10<sup>-4</sup> м, расход гелия 0,7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-300» (<sup>1</sup>H 400,13 МГц) в CDCl<sub>3</sub>.

*Общая методика синтеза циклических кеталей 3-4*

Смесь 0,49 моль соответствующего триола (глицерина **1**, либо 1,2,4-бутантриола **2**), 4,3 моль ацетона и 0,22 г *n*-толуолсульфоновой кислоты перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч. Затем добавляли 3 г (безводного) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и продолжали перемешивать в течение 1 ч. После этого реакционную смесь фильтровали, концентрировали, остаток перегоняли в вакууме.

4-[(окси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**3**)

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1,21 (с, 3H, C<sup>2'</sup>H<sub>3</sub>), 1,30 (с, 3H, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>), 1,52 (с, -OH), 3,22 (м, 1H, C<sup>6</sup>H<sub>a</sub>), 3,33 (м, 1H, C<sup>6</sup>H<sub>b</sub>), 3,50-3,62 (м, 2H, C<sup>5</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>5</sup>H<sub>b</sub>), 3,82 (м, 1H, C<sup>4</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.): 25,42 (C<sup>2'</sup>), 26,85 (C<sup>2</sup>), 63,21

(C<sup>6</sup>), 66,26 (C<sup>5</sup>), 76,76 (C<sup>4</sup>), 109,33 (C<sup>2</sup>). Масс-спектр *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 131 (нет), 117 (45), 101 (22), 85 (2), 72 (12), 57 (20), 43 (100), 41 (15), 30 (10).

5-этил-5-[(окси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**4**)

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0,62 (с., 3H, C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>), 1,13 (м., 2H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1,25 (с., 3H, C<sup>2''</sup>H<sub>3</sub>), 1,40 (с., 3H, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>), 3,40 (д., 2H, C<sup>5'</sup>H<sub>2</sub>), 3,55 (с., 2H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 3,65 (с., 2H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0,86 (C<sup>6'</sup>), 20,18 (C<sup>2''</sup>), 23,59 (C<sup>5'</sup>), 27,03 (C<sup>2</sup>), 36,81 (C<sup>5</sup>), 62,15 (C<sup>5''</sup>), 64,96 (C<sup>4</sup> + C<sup>6</sup>), 98,01 (C<sup>2</sup>). Масс-спектр *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 131 (нет), 117 (45), 101 (22), 85 (2), 72 (12), 57 (20), 43 (100), 41 (15), 30 (10).

*Общая методика синтеза простых эфиров 5, 6*

К смеси 0,06 моль 4-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксолана **3**, 60 мл толуола и 0,22 г межфазного катализатора Катамин-АБ при интенсивном перемешивании при 30 °С (или 100 °С для хлористого бензила) прибавляли 100 г 50%-ного раствора NaOH. Затем, через 2 ч, прикапывали 0,30 моль хлористого аллила или 0,30 моль хлористого бензила и перемешивали в течение 6 ч. По окончании реакции смесь промывали водой, экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл), сушили над свежепрокаленным сульфатом магния. После упаривания растворителя остаток перегоняли в вакууме.

4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**5**)

Выход 94%, бесцветная жидкость, *T*<sub>кип</sub> = 74 °С (5 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1,28 (с., 3H, C<sup>2''</sup>H<sub>3</sub>), 1,40 (с., 3H, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>), 3,18-3,21 (т., 1H, C<sup>6</sup>H<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J 2,5, <sup>3</sup>J 3,9), 3,31-3,35 (т., 1H, C<sup>6</sup>H<sub>b</sub>, <sup>2</sup>J 2,0, <sup>3</sup>J 3,9), 3,63-3,72 (м., 3H, C<sup>5</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>8</sup>H<sub>a</sub>), 3,77-3,82 (м., 1H, C<sup>5</sup>H<sub>b</sub>), 4,07-4,13 (т., 1H, C<sup>4</sup>H, <sup>2</sup>J 2,4, <sup>3</sup>J 4,6), 4,95-4,98 (д., 1H, C<sup>10</sup>H<sub>a</sub>), 5,11-5,16 (д.д., 1H, C<sup>10</sup>H<sub>b</sub>), 5,65-5,78 (м., 1H, C<sup>9</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.): 26,18 (C<sup>2''</sup>), 27,04 (C<sup>2</sup>), 67,25 (C<sup>5</sup>), 71,41 (C<sup>6</sup>), 72,27 (C<sup>8</sup>), 75,09 (C<sup>4</sup>), 109,22 (C<sup>2</sup>), 116,22 (C<sup>10</sup>), 135,24 (C<sup>9</sup>). Масс-спектр *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 172 (нет), 157 (100), 101(81), 73 (9), 55 (16), 43 (45).

4-[(бензилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**6**)

Выход 90%, бесцветная жидкость, *T*<sub>кип</sub> = 138 °С (5 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1,28 (с., 3H, C<sup>2''</sup>H<sub>3</sub>), 1,40 (с., 3H, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>), 3,25-3,70 (т., 1H, C<sup>6</sup>H<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J 2,4, <sup>3</sup>J 3,9), 3,34-3,39 (т., 1H, C<sup>6</sup>H<sub>b</sub>, <sup>2</sup>J 2,0, <sup>3</sup>J 3,9), 3,64-3,68 (т., 1H, C<sup>5</sup>H<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J 2,5, <sup>3</sup>J 3,3), 3,76-3,81 (т., 1H, C<sup>5</sup>H<sub>b</sub>, <sup>2</sup>J 2,6, <sup>3</sup>J 3,2), 4,09-4,14 (м., 1H, C<sup>4</sup>H), 4,26 (с., 2H, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 7,40-7,50 (м., 5H, Ph-). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.):

25,50 (C<sup>2'</sup>), 26,54 (C<sup>2'</sup>), 66,68 (C<sup>5</sup>), 69,15 (C<sup>6</sup>), 73,55 (C<sup>8</sup>), 75,30 (C<sup>4</sup>), 109,53 (C<sup>2</sup>), 128,07, 128,19, 128,49, 128,81, 129,33, 137,40 (Ph-). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 222 (нет), 207 (27), 164 (34), 101 (41), 91 (100), 43 (23).

#### Методика синтеза сложного эфира 7

К смеси 0,03 моль 4-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксалана **3** и 0,03 моль пиридина при перемешивании прибавляли 0,034 моль хлорангидрида бензойной кислоты. Реакционную смесь слабо подогревали при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Образующаяся маслянистая масса при охлаждении закристаллизовывалась в течение суток. Затем реакционную массу выливали в смесь из 30 г льда и 60 мл 1М HCl и перемешивали до тех пор, пока не образовывалась мелкокристаллическая суспензия. Сырой продукт отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали ледяной водой и перекристаллизовывали из 80%-ного этилового спирта.

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метилбензоат (**7**)

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1,28 (с., 3H, C<sup>2'</sup>H<sub>3</sub>), 1,46 (с., 3H, C<sup>2'</sup>H<sub>3</sub>), 3,70 (д.д., 2H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 4,14 (м., 1H, C<sup>4</sup>H), 4,30 (д., 2H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 8,15 (м., 5H, Ph-). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.): 25,48 (C<sup>2'</sup>), 26,29 (C<sup>2'</sup>), 64,12 (C<sup>6</sup>), 65,88 (C<sup>5</sup>), 74,45 (C<sup>4</sup>), 108,02 (C<sup>2</sup>), 128,34, 128,56, 128,86, 129,18, 129,57, 133,54 (Ph-), 165,79 (C<sup>8</sup>). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): M<sup>+</sup> = 221 (2), 165 (13), 136 (6), 123 (21), 105 (100), 92 (5), 77 (37), 51 (9).

Общая методика синтеза полифункциональных диолов **8, 9**

Смесь 0,028 моль 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксалана **5**, либо 0,028 моль 4-[(бензилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксалана **6** и 25 мл 2%-ной серной кислоты при интенсивном перемешивании нагревали в течение 4-6 ч при 60 °С. После охлаждения смесь разбавляли 50 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×30 мл). Эфирные слои объединяли, промывали 5%-м раствором NaHCO<sub>3</sub> до слабощелочной среды, сушили свежeproкаленным MgSO<sub>4</sub>, концентрировали и остаток перегоняли в вакууме.

3-(аллилокси)пропан-1,2-диол (**8**)

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 3,42-3,53 (м., 2H, C<sup>1</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>3</sup>H<sub>a</sub>), 3,70-3,90 (м., 3H, C<sup>3</sup>H<sub>b</sub>, C<sup>2</sup>H, C<sup>1</sup>H<sub>b</sub>), 4,02 (д., 2H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 4,35 (с., 2-OH), 5,13 (д.д., 1H, C<sup>7</sup>H<sub>a</sub>), 5,23 (д.д., 1H, C<sup>7</sup>H<sub>b</sub>), 5,82-5,94 (м., 1H, C<sup>5</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.): 64,04 (C<sup>1</sup>), 71,07 (C<sup>2</sup> + C<sup>5</sup>), 72,06 (C<sup>3</sup>), 116,48 (C<sup>7</sup>), 134,87 (C<sup>6</sup>). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 132 (нет), 101 (6), 84 (8), 71 (19), 61 (35), 43 (48), 41 (100).

3-(бензилокси)пропан-1,2-диол (**9**)

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 3,27 (с., 2-OH), 3,35-3,62 (м., 3H, C<sup>1</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>3</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>3</sup>H<sub>b</sub>), 3,75 (м., 1H, C<sup>1</sup>H<sub>b</sub>), 4,20 (м., 1H, C<sup>2</sup>H), 4,31 (м., 2H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 7,00-7,21 (м., 5H, Ph-). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д.): 63,69 (C<sup>1</sup>), 70,89 (C<sup>3</sup>), 71,52 (C<sup>5</sup>), 72,82 (C<sup>2</sup>), 127,24, 127,36, 127,66, 128,00, 128,54, 138,09 (Ph-). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 182 (6), 107 (38), 79 (7), 65 (9), 43 (2).

Методика исследование на гербицидную активность

Для приготовления препаративной формы образцов новых продуктов органического синтеза в лаборатории препаративных форм использовались ароматический растворитель нефрас А 150/330, а в качестве поверхностно-активного вещества – оксиэтилированный изонилфенол-неонол АФ 9-12. Все образцы химических соединений хорошо растворимы в нефрасе и были приготовлены в форме эмульгирующихся концентратов.

Оценку гербицидной активности препаратов проводили в лабораторных условиях на проростках гороха и пшеницы, которые помещали в чашки Петри, содержащие водные эмульсии препаратов с концентрацией действующих веществ 5 мг/л и 10 мг/л для гороха и 50 мг/л и 100 мг/л для пшеницы.

В качестве эталона использовали известный гербицид Октапон Экстра (гербицид на основе малолетучих эфиров 2,4-Д (С8) для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними двудольными сорняками в посевах зерновых и других культур) [5].

Чашки Петри выдерживали в термостате в течение 3 сут при температуре 24-25 °С, после чего измеряли длину и определяли вес проростков. Степень ингибирования роста и массы побегов определяли в % по отношению к контролю – варианту без химических препаратов. Повторность опытов – трехкратная.

Общая методика синтеза алкенилмалонатов **10-12**

Смесь 0,06 моль диэтилмалоната, 0,13 моль хлопроизводного, 35 мл ацетонитрила, 0,006 моль межфазного катализатора (ТЭБАХ) и 0,245 моль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> перемешивали при температуре 70 °С в течение 7 ч. Затем выливали в воду, экстрагировали гексаном, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Диэтил-2-аллилмалонат (**10**)

Выход 87%,  $T_{\text{кип.}} = 85$  °С (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 0,85 м (6H, C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 2,60 м (2H, C<sup>8</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>8</sup>H<sub>b</sub>), 3,30 м (1H,

C<sup>2</sup>H), 3,90 м (4H, C<sup>4</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>4</sup>H<sub>b</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>b</sub>), 4,89 д (1H, C<sup>10</sup>H<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J 1.6, <sup>3</sup>J 17.1), 5,00 д.д (1H, C<sup>10</sup>H<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J 10.2), 5,71 м (1H, C<sup>9</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 13,89 (C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 32,21 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 51,34 (C<sup>2</sup>H), 61,08 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 116,42 (C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 137,90 (C<sup>9</sup>H), 168,26 (C<sup>1</sup>=O, C<sup>3</sup>=O). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн.</sub>, %): 200 (3), 169 (21), 141 (100), 123 (72), 112 (28), 95 (78), 55 (42), 41 (18).

Диэтил-2-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)малонат (**11**)

Выход 82%, *T*<sub>кип.</sub> = 89 °С (5 мм рт. ст.).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 0,89 м (6H, C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 1,50 с (3H, C<sup>11</sup>H<sub>3</sub>), 2,70 д (2H, C<sup>8</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>8</sup>H<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J 7,6), 3,60 т (1H, C<sup>2</sup>H), 3,88 м (4H, C<sup>4</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>4</sup>H<sub>b</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>b</sub>), 4,74 д (2H, C<sup>10</sup>H<sub>a</sub>, C<sup>10</sup>H<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J 19,5). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 14,35 (C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 22,56 (C<sup>11</sup>H<sub>3</sub>), 37,23 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 51,21 (C<sup>2</sup>H), 61,53 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 112,76 (C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 142,56 (C<sup>9</sup>H), 169,25 (C<sup>1</sup>=O, C<sup>3</sup>=O). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн.</sub>, %): 214 (<1) [*M*]<sup>+</sup>, 169 (13), 141 (100), 123 (61), 112 (34), 95 (82), 55 (15), 41 (10).

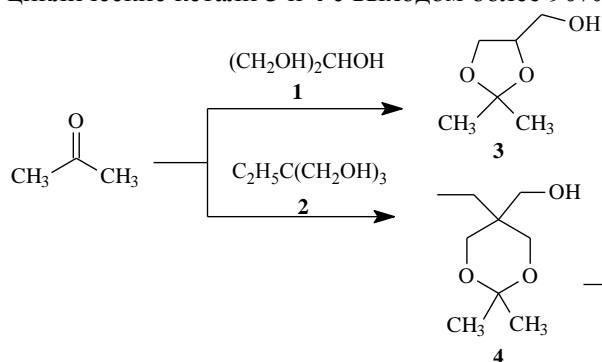
Диэтил-2-[(2E)-3-хлорпроп-2-енил]малонат (**12**)

Выход 70%, *T*<sub>кип.</sub> = 101 °С (8 мм.рт.ст.).

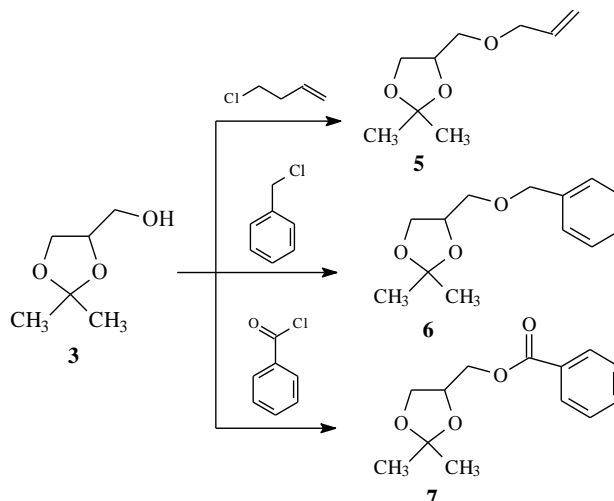
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 0,90 (с., 6H, C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 2,80 (м., 2H C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 3,30 (м., 1H, C<sup>2</sup>H<sub>1</sub>), 4,00 (м., 4H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 5,50 (м., 2H, C<sup>2</sup>H<sub>1</sub> C<sup>3</sup>H<sub>1</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 13,92 (C<sup>5</sup>+C<sup>7</sup>), 26,66 (C<sup>2</sup>), 51,44 (C<sup>2</sup>), 61,30 (C<sup>4</sup>+C<sup>6</sup>), 120,55 (C<sup>3</sup>+C<sup>4</sup>), 168,43 (C<sup>1</sup>+C<sup>3</sup>). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн.</sub>, %): 243M<sup>+</sup> (12), 199 (30), 160 (32), 125 (100), 97 (62), 75 (20), 53 (10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

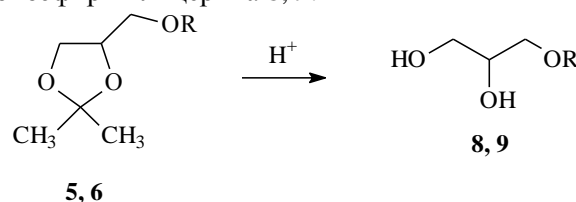
На основе промышленно доступных триолов – глицерина **1** и 1,1,1-триоксиметилпропана **2** по методике [6] были получены соответствующие циклические кетали **3** и **4** с выходом более 90%.



O-алкилирование спирта **3** по методикам [7] привело к соответствующим простым **5**, **6** и сложному **7** эфирам.



Кислотным гидролизом кеталей **5**, **6** по методу [8] были количественно получены простые моноэфиры глицерина **8**, **9**.

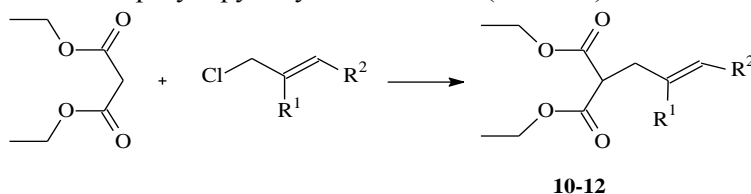


R = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (**5**, **8**), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**6**, **9**)

Рострегулирующую активность синтезированных соединений **3-9** (таблица) определяли в лабораторных условиях на проростках пшеницы и гороха по известной методике [9].

Для пшеницы лучшие результаты показал диол с аллилокси-группой **8**. Данный реагент успешно ингибирует увеличение длины и массы побега и уступает эталону всего в 1,5 раза. Для гороха кетали и их производные эффективны только в плане ингибирования массы побега. Так, гетероциклический спирт **3** и гликоли **8**, **9** превосходят эталон, а кеталь **5** в концентрации 10 мг/л практически ему соответствует.

Основным способом получения 2-замещенных 1,3-диолов является восстановление соответствующих малонатов [10]. В этой связи мы осуществили синтез алкенилмалонатов **10-12** по известному методу [11] и также оценили их рострегулирующую активность (таблица).



R<sup>1</sup> = H (**10**, **12**); CH<sub>3</sub> (**11**)  
R<sup>2</sup> = H (**10**, **11**); Cl (**12**)



**Таблица**  
**Гербицидная активность препаратов 3-12**  
**(t = 24-25 °С, эталон «Октапон Экстра»)**  
**Table. The herbicidal activity of preparations 3-12**  
**(t = 24-25 °С, the standard «Oktapon Extra»)**

Препарат	Концентрация, мг/л	Длина побега		Масса побега	
		средняя, мм	ингибирование, %	средняя, г	ингибирование, %
		Пшеница			
Контроль (без гербицидов)		101	-	0,20	-
3	50	93	8	0,20	0
	100	83	18	0,16	20
4	50	80	21	0,20	0
	100	72	28	0,17	15
5	50	76	25	0,18	10
	100	65	36	0,17	15
6	50	80,4	21	0,16	20
	100	88,4	13	0,17	15
7	50	93	8	0,17	15
	100	99	2	0,15	25
8	50	94	7	0,17	15
	100	67	33	0,14	30
9	50	93	9	0,21	+ 5
	100	90	11	0,19	5
10	50	67	45	0,13	35
	100	27	78	0,07	65
11	50	96	21	0,17	15
	100	61	50	0,11	45
12	50	93	23	0,20	0
	100	57	53	0,11	45
Этлон	50	47	53	0,13	35
	100	33	65	0,11	45
		Горох			
Контроль		42	-	0,58	-
3	5	34	18	0,60	+3
	10	45	+9	0,53	9
4	5	38	8	0,50	14
	10	34	19	0,48	17

5	5	44	+6	0,62	+7
	10	40	3	0,51	12
6	5	36	14	0,46	21
	10	33	21	0,45	23
7	5	41	2	0,54	7
	10	39	7	0,49	16
8	5	40	5	0,52	10
	10	38	10	0,47	19
9	5	40	4	0,55	5
	10	37	12	0,48	17
10	5	33	21	0,50	14
11	5	33	21	0,52	10
12	5	40	3	0,57	2
Эталон	5	15	63	0,51	12
	10	12	72	0,50	14

Реагенты **10-12** оказались более эффективными при ингибировании массы побега пшеницы, чем гороха. В частности, при концентрации 100 мг/л эффективность действия производных металлхлорида **11** и транс-1,3-дихлорпропена **12** совпадает с эталоном.

#### ВЫВОДЫ

Полученные данные показывают, что замещенные диолы и алкенилмалонаты представляют интерес в плане создания гербицидов нового поколения.

*Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой ее части по теме «Разработка и создание инновационных высокоэффективных методов получения гетероаналогов алканов, циклоалканов и синтеза на их основе», а также при финансовой поддержке Минобрнауки России по конкурсу научных проектов мол\_а, выполняемых молодыми учеными («Мой первый грант», № проекта 16-33-00474).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богатский А.В., Гарковик Н.Л. Успехи химии 1,3-диоксанов. *Усп. химии*. 1968. Т. 37. № 4. С. 581-607. DOI: 10.1070/RC1968v037n04ABEH001633.
2. Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью. *Вестн. Казан. техн. ун-та*. 2014. Т. 17. № 15. С. 166-169.
3. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Казакова А.Н., Злотский С.С. Синтез гем-дихлорциклопропилметилмалонатов. *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 156-158. DOI: 10.1134/S1070363215010351.
4. Ганиуллина Э.Р., Вороненко Б.И., Кузнецов В.М., Мазитов Р.М., Злотский С.С., Дехтярь Т.Ф. Гербицидная и биологическая активность гем-дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров. *Баш. хим. журн.* 2008. Т. 15. № 3. С. 53-56.

#### REFERENCES

1. Bogatskiy A.V., Garkovik N.L. Progress in the Chemistry of the 1,3-Dioxans. *Usp. khimii*. 1968. V. 37. N 4. P. 581-607 (in Russian). DOI: 10.1070/RC1968v037n04ABEH001633.
2. Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotckiy S.S., Zaikov G.E., Emelina O.Y. Substituted ethers and acetals having biological activity. *Vestn. Kazan. Tekhn. Unta*. 2014. V. 17. N 15. P. 166-169 (in Russian).
3. Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Kazakova A.N., Zlotckiy S.S. Synthesis of gem-dichlorocyclopropylmethylmalonates. *Zurn. Obshcheiy Khimii*. 2015. V. 85. N 1. P. 156-158 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363215010351.
4. Ganiullina E.R., Voronenko B.I., Kuznetsov V.M., Mazitov R.M., Zlotckiy S.S., Dekhtyar T.F. The herbicide and biological activity of gem-dichlorocyclopropanes based on arylallil esters. *Bash. Khim. Zhurn.* 2008. V. 15. N 3. P. 53-56 (in Russian).

5. Тугарова А.В., Казакова А.Н., Камнев А.А., Злотский С.С. Синтез и бактерицидная активность замещенных циклических ацеталей. *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84. № 10. С. 1652-1655. DOI: 10.1134/S1070363214100119.
6. Мунасыпов Д.Н., Злотский С.С. Кислотнокатализируемое расщепление кеталей первично-вторичных и дивторичных гликолей. *Баш. хим. журн.* 2007. Т. 14. № 3. С. 60-63.
7. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Получение, строение и превращения циклических формалей глицирина. *Изв. Акад. наук. Сер.: Химическая*. 2015. № 9. С. 2095-2099.
8. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Селективная функционализация первичной гидроксильной группы в триолах. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 10. С. 1414-1419.
9. Рахманкулов Д.Л., Базунова Г.Г., Мусавиров Р.С., Клевцова А.П., Киреева М.С., Латыпова Ф.Н. Современные химические средства защиты растений. Т.1. Регуляторы роста и развития растений. Уфа: Реактив. 1999. 196 с.
10. Тимофеева С.А., Гиниятуллина Э.Х., Кузнецов В.М., Удалова Е.А., Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Гербицидная активность ряда замещенных циклических ацеталей. *Баш. хим. журн.* 2011. Т. 18. № 3. С. 71-73.
11. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М.: Минсельхоз России. 2011. 397 с.
5. Tugarova A.V., Kazakova A.N., Kamnev A.A., Zlotckiy S.S. Synthesis and bactericidal activity of substituted cyclic acetals. *Zurn. Obshcheiy Khimii*. 2014. V. 84. N 10. P. 1652-1655 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363214100119.
6. Munasypov D.N., Zlotckiy S.S. The acid-catalyzed cleavage of ketals of primary, secondary and two-secondary glycols. *Bash. Khim. Zhurn.* 2007. V. 14. N 3. P. 60-63 (in Russian).
7. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotckiy S.S. Preparation, structure and transformation of cyclic formals of glycerol. *Izv. Academ. Nauk. Ser. Khim.* 2015. N 9. P. 2095-2099 (in Russian).
8. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotckiy S.S. Selective functionalization of the primary hydroxyl group in triols. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 10. P. 1414-1419 (in Russian).
9. Rakhmankulov D.L., Bazunova G.G., Musavirov R.S., Klevtsova A.P., Kireeva M.S., Latypova F.N. Modern chemicals for protection of plants. V. 1. Regulators for growth and development of plants. Ufa: Reaktiv. 1999. 196 p. (in Russian).
10. Timofeeva S.A., Giniyatullina E.K., Kuznetsov V.M., Udalova E.A., Shavshukova S. Yu., Zlotckiy S.S. The herbicidal activity of some substituted cyclic acetals. *Bash. Khim. Zhurn.* 2011. V. 18. N 3. P. 71-73 (in Russian).
11. State catalog of pesticides and agrochemicals permitted for using in the Russian Federation. M.: Ministry of Agriculture of Russia. 2011. 397 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.09.2016  
Принята к опубликованию 22.12.2016

Received 28.09.2016  
Accepted 22.12.2016

**Для цитирования:**

Святенко Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Использование механохимической активации для регулирования реологических свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 102–107.

**For citation:**

Svyatenko N., Prokof'ev V. Yu., Gordina N.E. Use of mechanochemical activation to control rheological properties of moulding pastes for catalysts and sorbents extrusion. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 102–107.

УДК: 541.124

**Н. Святенко, В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина**

Наталья Святенко

Департамент Основ Проектирования Машин; Факультет Инженерной Механики, Промышленности и Транспорта; Технический Университет Молдовы, бульвар Штефан чел Маре, 168, МД-2004, Кишинэу, Республика Молдова

E-mail: natalymonsveat@mail.ru

Валерий Юрьевич Прокофьев (✉), Наталья Евгеньевна Гордина

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: valery.prokofev@gmail.com (✉), gordina@isuct.ru

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ДЛЯ ЭКСТРУЗИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ**

*Было исследовано влияние влажности, измельчения и механохимической активации твердой фазы на реологические свойства формовочных паст для экструзии катализаторов и сорбентов. Были проанализированы такие параметры формовочных паст, как прочность коагуляционной структуры, индекс течения, наибольшая пластическая вязкость, предельное напряжение сдвига, пластичность, период релаксации, соотношение деформаций. Для характеристики степени механохимической активации были использованы размер области когерентного рассеяния и величина микродеформаций. Было показано, что увеличение степени механохимической активации твердой фазы позволяет регулировать свойства формовочных паст в более широком диапазоне. В технологии экструдированных катализаторов и сорбентов предложено использовать мельницы-активаторы с ударно-сдвиговым характером нагружения. Были рекомендованы мельницы со средним значением энергонапряженности (до 6 кВт/кг).*

**Ключевые слова:** механохимическая активация, реология, экструзия

N. Svyatenko, V.Yu. Prokof'ev, N.E. Gordina

Nataliya Svyatenko

Department of Machine Projecting Basics; Faculty of Mechanical Engineering and Transport; Technical University of Moldova, 168, Stefan cel Mare Bd., MD-2004, Chisinau, Republic of Moldova  
E-mail: natalymonsveat@mail.ru

Valery Yu. Prokof'ev (✉), Natalya E. Gordina

Department of Inorganic Substances Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: valery.prokofev@gmail.com (✉), gordina@isuct.ru

### USE OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION TO CONTROL RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MOULDING PASTES FOR CATALYSTS AND SORBENTS EXTRUSION

*The influence humidity, grinding and mechanical activation of the solid phase on the rheological properties of the molding paste for extrusion of catalysts and sorbents was studied. The following parameters of the molding pastes were investigated, namely the coagulation structure strength, the flow index, the maximum plastic viscosity, the critical shear stress, plasticity, the  $r$  (stuelaxation period), the ratio of deformations. In order to characterize the degree of mechanochemical activation, the dimension of the coherent scattering region and the microdeformations value were used. Increasing the degree of mechanochemical activation of the solid phase was shown to allow controlling the properties of molding pastes in a more wide range. In the technology of extruded catalysts and sorbents, the mills-activators with the impact-shear loading are proposed to use. The mills with an average value of power density (up to 6 kW/kg) were recommended.*

**Key words:** mechanochemical activation, rheology, extrusion

Mechanochemistry has received quite a rapid development in recent years. The basic amount of research is aimed at obtaining the new materials [1, 2]. However, mechanochemistry is also a powerful tool with which it is possible to control the properties of the systems on the subsequent grinding stage. In particular, activation of the solid phase enables significantly affect rheological properties of pastes for extrusion of bulk products from the powders [3].

The obtained by extrusion molding the products occupy a significant place in the nomenclature of manufactured catalysts and sorbents [4]. For the success of the extrusion molding, the rigid requirements are imposed on rheological properties of molding pastes [5, 6]. To control the properties of molding pastes, it can be employed such methods as dispersion change of solid, humidity change, as well as the change of physicochemical properties of the surface, the introduction of electrolyte additives, surfactants and materials with other structural and mechanical properties of [5, 7]. Methods for measuring the rheo-

logical properties of disperse systems were developed [5, 7-12]. Tests on the rheometers with parallel-shifting plates (maximum plastic viscosity  $\eta_1$ , critical shear stress  $P_{k1}$ , plasticity  $P_s$ , relaxation period  $\Theta$ , the deformation relationship, etc.) [5, 7-11], as well as the rotational and capillary viscometry (power to the destruction of the coagulation structure  $\Delta N$ , the flow index  $n$  and others) [5-12] have become widespread. The detailed description of the equipment and methods of investigation are given in Refs [5, 9].

Thus, the comparison of mechanochemical activation (MCA) with traditional methods of controlling the properties of molding pastes is of interest.

The simplest way to control the rheological properties of the pastes is a change in humidity. Thus, the increase in the content of the liquid phase in the dispersion increases the proportion of plastic deformation  $\varepsilon_{pl}$  (Fig. 1), plasticity increase  $P_s$  and reducing the critical shear stress  $P_{k1}$  (Fig. 2). But the possibilities of this method are limited. It was demonstrated that there is a relatively narrow range corresponding

to optimal humidity with fixing solids particles in the near potential minimum [5]. This is such a state of a disperse system in which all particles are covered a layer of a solvate and the free liquid is absent. In Figure 2 for this state, the humidity range 25-27 wt.% is responsible, where there is an inflection at the dependences  $P_{k1}$  vs  $P_s$ . The disadvantage of the liquid phase results in brittle failure of molded pellets, but excess leads to excessive flowability that causes severe deformation of the extrudate under its own weight.

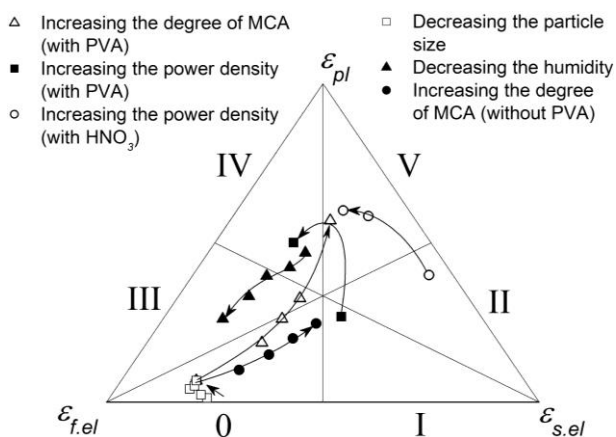


Fig. 1. Diagram of development of the deformations in the molding pastes [3, 21, 22] ( $\epsilon_{f,el}$ ,  $\epsilon_{s,el}$ ,  $\epsilon_{pl}$  are 100% fast elastic, slow elastic and plastic deformations, respectively; Roman numerals are the number of structural and mechanical type). Ingredients of molding pastes: solid phase is alumina (60 wt.%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 40 wt.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), the liquid phase is the 5 wt.% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA), or the 20 wt.% solution of nitric acid. Рис. 1. Диаграмма развития деформаций в формовочных пастах [3, 21, 22] ( $\epsilon_{f,el}$ ,  $\epsilon_{s,el}$ ,  $\epsilon_{pl}$  – 100% быстрых эластических, медленных эластических и пластических деформаций, соответственно; римские цифры – номер структурно-механического типа). Компоненты формовочных паст: твердая фаза – глинозем (60 мас.%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 40 мас.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), жидкая фаза – 5 % водный раствор поливинилового спирта (ПВС) или 20 % раствор азотной кислоты

Initial raw material for the preparation of catalysts and sorbents is the polydisperse powders. Negligible fine fraction content determines the low ductility [13-16], and as a result, the pastes have poor moldability. For dispersing a powders, the various designs of the grinding devices are used, which are classified according to the transfer method of a mechanical impulse from the grinding body to the material [1, 2, 17]. The shape of grinded particles depends on the method of mechanical energy loading. When using mills with impact-shear loading (balls, vibratory, planetary, and the like) the particles have a shape close to the bowl. In mills with impact loading, the particles have an irregular shape with sharp corners and cleavages. In Refs. [5, 16], it was shown that the particles must have to have a spherical shape to pro-

duce pastes which are suitable for extrusion, i.e. it is preferred to use the impact-shear milling device. When the molding paste is prepared from the powder with the spherical particles, its rheological properties are isotropic and the unpredictable character does not occur in the extrusion flow [6].

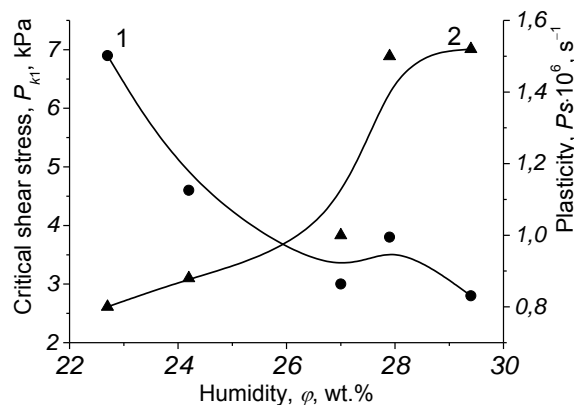


Fig. 2. Dependences of the critical shear stress and the plasticity of pastes based on ZnO on humidity [23]. Ingredients of molding pastes: solid phase is zinc oxide; the liquid phase is the 5 wt.% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). 1 –  $P_{k1}$ , 2 –  $P_s$ . Рис. 2. Зависимости предельного напряжения сдвига и пластичности паст на основе ZnO от влажности [23]. Компоненты формовочных паст: твердая фаза – оксид цинка, жидкая фаза – 5 % водный раствор поливинилового спирта (ПВС). 1 –  $P_{k1}$ , 2 –  $P_s$

Mills are differed both by method of a mechanical impulse loading, and by its power, which is characterized by the value of energy intensity (amount of energy which is loaded into unit mass of the material per unit time) [18]. If the mills have high energy intensity, apart from the actual grinding, the mechanochemical activation (MCA) processes of solid phase occur [1, 2, 17]. The stress fields which arise in the particle may relax on multiple channels, including chemical reactions [1, 2, 19]. During the preparation of molding pastes, a higher chemical activity of the solid phase in contact with the dispersion medium makes possible to obtain a more amount of bonds thereby significantly change the rheological properties of pastes [1, 2, 5].

A demonstration example of the influence change of the particle size of solid phase is the grinding of alumina in a laboratory ball mill. The effect of MCA in this mill is insignificant [20], so that all phenomena in the rheological behavior of molding pastes can be attributed only with a decrease in particle size. So, at the initial stage of grinding a substantial decrease of alumina particle size is observed (Fig. 3). In this case, the molding pastes show a sharp decrease in the critical shear stress  $P_{k1}$  and growth of the maxi-

imum plastic viscosity  $\eta_1$ . However, the deformation relationship changes little (Fig. 1). A further grinding in the ball mill leads to increased aggregation rate, resulting in dynamic equilibrium is established, and particle size substantially does not change. The rheological properties of the pastes are also not significantly changed (Fig. 3). Thus the particle size reduction during dispersion in the mills does not enable to vary the properties of molding pastes in a wide range.

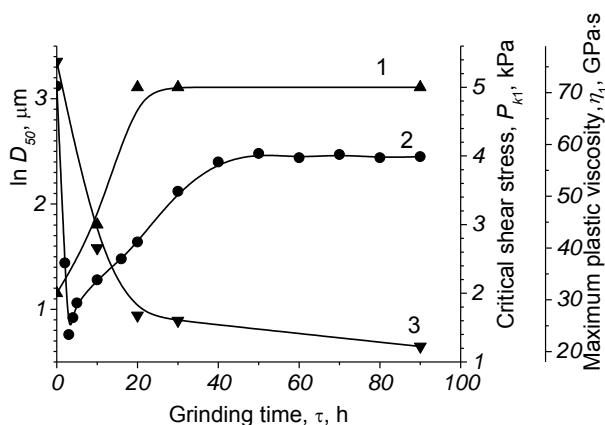


Fig. 3. Dependences of the average size of the alumina particles, the critical shear stress and maximum plastic viscosity for the pastes on its basis on the grinding time in the laboratory ball mill [21, 22]. Ingredients of molding pastes: solid phase is alumina (60 wt.%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 40 wt.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), the liquid phase is the 5 wt.% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). 1 –  $P_{k1}$ , 2 –  $\ln D_{50}$ , 3 –  $\eta_1$

Рис. 3. Зависимости среднего размера частиц глинозема, а также предельного напряжения сдвига и максимальной пластической вязкости паст на его основе от времени измельчения в лабораторной шаровой мельнице [21, 22]. Компоненты формовочных паст: твердая фаза – глинозем (60 мас.%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 40 мас.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Жидкая фаза – 5% водный раствор поливинилового спирта 1 –  $P_{k1}$ , 2 –  $\ln D_{50}$ , 3 –  $\eta_1$

The use of energy-intensive mills allows to transfer the grinding process of the raw material to another qualitative level, namely, mechanochemical activation [1, 2, 17, 20]. So, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydration degree increases after treatment into vibratory roller-mill during MCA (Fig. 4, a). In Refs. [5, 20], it was shown that the solid particles size and the coordination number are changed only during 10-15 minutes of grinding, and then remains constant. This means that increasing the amount of hydrated aluminum oxide cannot be explained only by increasing the specific surface area. The reactivity growth was caused by an increase in defects in the crystallites. Greater amount of aluminum hydroxide on the surface of the particles allows the formation a sufficiently strong and deformable coagulation bonds. This has a positive influence on the rheological properties of the pastes. An

increase in MCA time of alumina allows to significantly increasing the proportion of plastic deformation  $\epsilon_{pl}$  to yield optimum ratio (Fig. 1). This is accompanied by the increase of plasticity  $P_s$ , the increase strength of coagulation structure of disperse systems  $\Delta N$  and the reduction of the flow index values  $n$  (Fig. 4b). Note that all rheological parameters after MCA increases in several times, and these changes are correlated with the degree of alumina hydration.

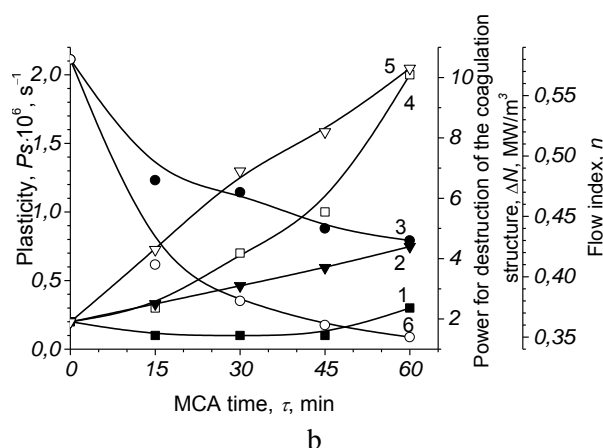
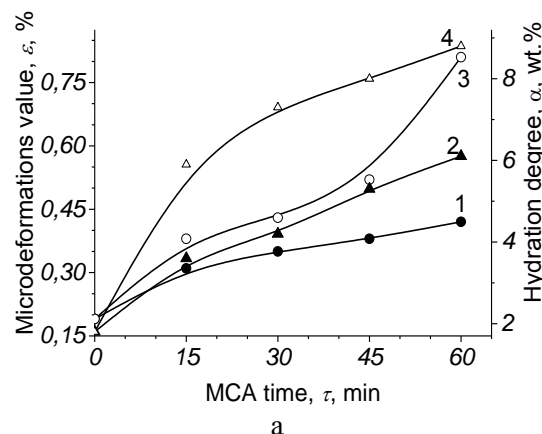


Fig. 4. Dependences of the parameters of mechanically activated alumina (a) (1, 3 –  $\epsilon$ , 2, 4 –  $\alpha$ , 1, 2 – addition PVA, 3, 4 – addition-free PVA) and the rheological properties paste on its basis (b) (1, 4 –  $P_s$ , 2, 5 –  $\Delta N$ , 3, 6 –  $n$ , 1-3 – addition PVA, 4-6 – addition-free PVA) on the time of mechanochemical activation [3]. Ingredients of molding pastes: solid phase is alumina (60 wt.%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 40 wt.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), the liquid phase is the 20 wt.% solution of nitric acid

Рис. 4. Зависимости параметров механически активированного глинозема (a) (1, 3 –  $\epsilon$ , 2, 4 –  $\alpha$ , 1, 2 – addition PVA, 3, 4 – addition-free PVA) и реологических свойств пасты на его основе (b) (1, 4 –  $P_s$ , 2, 5 –  $\Delta N$ , 3, 6 –  $n$ , 1-3 – addition PVA, 4-6 – addition-free PVA) от времени механохимической активации [3]. Компоненты формовочных паст: твердая фаза – глинозем (60 мас.%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 40 мас.%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), жидкая фаза – 20% раствор азотной кислоты

As was mentioned above, the mill-activators are differed in the power density magnitude which

determines largely the MCA effect [1, 2]. In Ref [20] it was shown that there is an optimal MCA time which is proportional to the supplied energy. Exceeding this time does not lead to a significant change in the MCA degree into the given mill, and the MCA effect is determined by the power of the supplied mechanical pulse in the mill. The increase in power density of a mill (ball < vibratory < planetary) gives a gradual decrease in the dimension of the coherent scattering region (CSR) (Fig. 5, a), while the size of the secondary aggregates does not change [20].

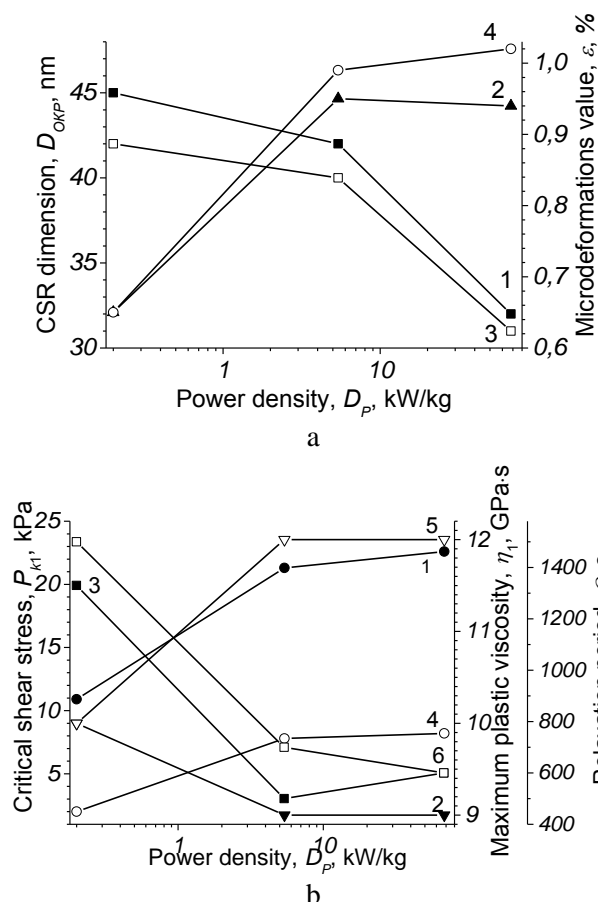


Fig. 5. Dependences of parameters of fine crystal structure of alumina (a) (1, 3 –  $D_{CSR}$ , 2, 4 –  $\epsilon$ , 1, 2 – addition of PVA, 3, 4 – addition of paraffin) and the rheological properties of the paste on its basis (b) 1, 4 –  $P_{k1}$ , 2, 5 –  $\eta_1$ , 3, 6 –  $\theta$ , 1-3 – addition PVA, 4-6 – addition Paraffin) on the power density of mills with the impact-shear loading [3, 21, 23]. Ingredients of molding pastes: solid phase is alumina (60 wt.%  $\alpha$ - $Al_2O_3$  and 40 wt.%  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) and 5 wt.% paraffin, the liquid phase is the 20 wt.% solution of nitric acid  
 Рис. 5. Зависимости параметров тонкой кристаллической структуры глинозема (a) (1, 3 –  $D_{CSR}$ , 2, 4 –  $\epsilon$ , 1, 2 – добавка поливинилового спирта, 3, 4 – добавка парафина) и реологических свойств на его основе (b) 1, 4 –  $P_{k1}$ , 2, 5 –  $\eta_1$ , 3, 6 –  $\theta$ , 1-3 – добавка поливинилового спирта, 4-6 – добавка парафина) от энергонапряженности мельниц с ударно-сдвиговым характером нагружения [3, 21, 23]. Компоненты формовочных паст: твердая фаза – глинозем (60 мас.%  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и 40 мас.%  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) и 5 мас.% парафина, жидкая фаза – 20 % раствор азотной кислоты

Significant growth in the microdeformations value is observed only up to the power density value of the mill of the order of 4-6 kW/kg. Character changes defectiveness of alumina particles is correlated with a change in the rheological properties of molding pastes based on it. Maximal changes in the ratio of deformation (Fig. 1),  $P_{k1}$ ,  $\eta_1$  and  $\theta$  (Fig. 5b) are observed using the mill with power density of about 6 kW/kg. Should be noted that all the changes in the rheological behavior of the pastes have a positive effect on their moldability. Moreover, using activators with different power of the applied mechanical pulse, it is possible to vary the rheological properties within a wide range. Thus, changes in the rheological properties is directly related with MCA effect of the solid phase in the mills-activators, which allows to increase the amount of binder, that is produced in the process of preparing paste with stirring powder in a liquid phase, [3, 5].

It should be noted that the MCA degree which is required for the effective control by properties of the pastes can be obtained in the industrial mills [1, 2].

Fig. 6 shows how the pastes humidity decrease, particle size decrease and increase of MCA degree of solids influence rheological properties of the molding pastes.

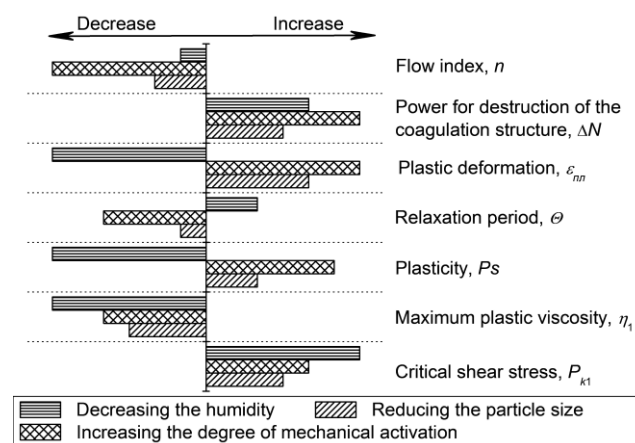


Fig. 6. Diagram showing the relative degree of influence of control modes on the rheological properties of molding pastes

Рис. 6. Диаграмма, показывающая относительную степень влияния способов управления на реологические свойства формовочных паст

## CONCLUSIONS

The increase in the dispersion and the MCA degree of solids particles result in analogous qualitative changes in the rheological properties. Mechanochemical activation in the mills allows expanding the range of variation the pastes properties as compared

with the grinding. Maximum control effect by the molding properties is achieved when use of mills-activators with an average value of the power density 3-7 kW/kg. A further increase in power density of

mills does not give the substantial changes in the rheological behavior of the molding pastes. For carrying MCA of the solid phase, the mills with impact-shear loading are recommended to use.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. N.Y.: Kluwer Academic Publishers. 2002. 220 p.
2. **Baláz P.** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
3. **Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.** *Стекло и керамика*. 2004. № 3. С. 16–19.
4. **Дульнев А.В., Обысов А.С.** *Катализ в промышленности*. 2011. № 4. С. 71–77.
5. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П.** Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М.: КРАСАНД. 2013. 320 с.
6. **Gleissle W., Graczyk J.** Rheology and Extrudability of Ceramic Compounds. In: Extrusion in Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 161-171.
7. **Göhlert K., Uebel M.** Test Methods for Plasticity and Extrusion Behaviour. In: Extrusion in Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 347–362.
8. **Hölzgen M., Quirnbach P.** Additives for Extrusion. In: Extrusion in Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 211-220.
9. **Прокофьев В.Ю.** *Стекло и керамика*. 2010. № 4. С. 22-26.
10. **Alfani R., Guerrini G.L.** *Mater. Struct.* 2005. V. 38. N 2. P. 239–247.
11. **Baran B., Ertürk T., Sarikay Y., Alemdaroğlu T.** *Appl. Clay Sci.* 2001. V. 20. N 1-2. P. 53–63.
12. **Schramm G.** A practical approach to rheology and rheometry. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH. 1994. 290 p.
13. **Cheng D.C.H., Kruszewski A.P., Sinior J.R., Roberts T.A.** *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. N 1A. P. 353–373.
14. **Forzatti P., Ballardini D., Sighicelli L.** *Catalysis Today*. 1998. V. 41. N 1-3. P. 87–94.
15. **Kaya C., Butler E.G.** *J. Europ. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. N 12. P. 1917–1926.
16. **Прокофьев В.Ю.** *Стекло и керамика*. 2011. № 1. С. 11–16.
17. **Boldyrev V.V., Tkáčvá K.** *J. Mater. Synth. Proc.* 2000. V. 8. N 3/4. P. 121–132.
18. **Heegn H.** *Aufbereitungs-Technik*. 1989. V. 30. P. 635–642.
19. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 11–16.
20. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** *Стекло и керамика*. 2012. № 2. С. 29–34.
21. **Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.** *Катализ в промышленности*. 2002. № 6. С. 45–51.
22. **Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2003. Т. 46. Вып. 6. С. 152–156.
23. **Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Басова Т.В.** *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78. № 2. С. 240–244.

#### REFERENCES

1. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. N.Y.: Kluwer Academic Publishers. 2002. 220 p.
2. **Baláz P.** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
3. **Prokof'ev V.Yu., Il'in A.P.** *Glass Ceram.* 2004. V. 61. N 3. P. 81–84.
4. **Dul'nev A.V., Obysov A.V.** *Catalysis in Industry*. 2012. V. 4. N 1. P. 19–26.
5. **Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B., Il'in A.P.** Basics of physicochemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. Moscow: KRASAND. 2013. 320 p.
6. **Gleissle W., Graczyk J.** Rheology and Extrudability of Ceramic Compounds. In: Extrusion in Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 161-171.
7. **Göhlert K., Uebel M.** Test Methods for Plasticity and Extrusion Behaviour. In: Extrusion in Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 347–362.
8. **Hölzgen M., Quirnbach P.** Additives for Extrusion. In: Extrusion in Ceramics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 211-220.
9. **Prokof'ev V.Yu.** *Glass Ceram.* 2010. V. 67. N 3-4. P. 118–122.
10. **Alfani R., Guerrini G.L.** *Mater. Struct.* 2005. V. 38. N 2. P. 239–247.
11. **Baran B., Ertürk T., Sarikay Y., Alemdaroğlu T.** *Appl. Clay Sci.* 2001. V. 20. N 1-2. P. 53–63.
12. **Schramm G.** A practical approach to rheology and rheometry. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH. 1994. 290 p.
13. **Cheng D.C.H., Kruszewski A.P., Sinior J.R., Roberts T.A.** *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. N 1A. P. 353–373.
14. **Forzatti P., Ballardini D., Sighicelli L.** *Catalysis Today*. 1998. V. 41. N 1-3. P. 87–94.
15. **Kaya C., Butler E.G.** *J. Europ. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. N 12. P. 1917–1926.
16. **Prokof'ev V.Yu.** *Glass Ceram.* 2011. V. 68. N 1-2. P. 11–16.
17. **Boldyrev V.V., Tkáčvá K.** *J. Mater. Synth. Proc.* 2000. V. 8. N 3/4. P. 121–132.
18. **Heegn H.** *Aufbereitungs-Technik*. 1989. V. 30. P. 635–642.
19. **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** *Glass Ceram.* 2014. V. 71. N 1-2. P. 10–14.
20. **Prokof'ev V. Yu., Gordina N. E.** *Glass Ceram.* 2012. V. 69, N 1-2. P. 65–70.
21. **Il'in A.P., Prokof'ev V.Yu.** *Kataliz v promyshlennosti*. 2002. N 6. P. 45–51 (in Russian).
22. **Il'in A.P., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 6. P. 152–156 (in Russian).
23. **Prokof'ev V.Yu., Il'in A.P., Basova T.V.** *Rus. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. N 2. P. 234–238.

Поступила в редакцию 27.10.2016  
Принята к опубликованию 09.12.2016

Received 27.10.2016  
Accepted 09.12.2016



**АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ ИЛЬИН**  
(к 70-летию со дня рождения)

6 Января 2016 г. исполнилось 70 лет заведующему кафедрой «Технология неорганических веществ», проф. Александру Павловичу Ильину.

Большая часть жизни и деятельности, уже более 53 лет, Александра Павловича связана с Ивановским государственным химико-технологическим университетом. Здесь раскрылся его талант организатора, ученого и педагога. За это время он внес большой вклад в разработку приоритетных направлений науки и техники, в создание и становление научных направлений, в воспитание и подготовку научных кадров, в совершенствование и развитие образовательной деятельности университета. Это выражается в развитии научных направлений «Гетерогенные и гетерогенно-каталитические процессы на основе дисперсных металлооксидных систем», «Разработка теоретических основ приготовления катализаторов с использованием методов механохимической активации», «Очистка технологических газов и неорганических кислот», «Механохимический синтез неорганических соединений». Под его руководством и при непосредственном участии выполнен комплекс исследований по механохимической активации оксидов и гидроксидов металлов, механохимическому синтезу твердых растворов и сложных оксидов, исследованию и разработке теоретических основ экструзионного формирования катализаторных масс, созданию научных основ приготовления катализаторов смешанного типа для производства формальдегида, аммиака, метанола, серной кислоты, очистке технологических газов от примесей.

Им опубликовано более 350 научных и научно-методических работ, в том числе 8 моно-



графии и около 40 авторских свидетельств и патентов. В работах А.П. Ильина сформулированы основные принципы интенсификации массообменных процессов на ранних стадиях приготовления катализаторов, впервые в широком плане исследованы структурно-механические свойства различных катализаторных масс и разработаны способы управления реологическими свойствами систем, относящимся к различным структурно-механическим типам, предложен метод механохимического синтеза катализаторов в активных газожидкостных средах, разработана и прошла апробацию технология глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты на угольных сорбентах в условиях интенсивного массообмена.

Работы, выполненные под руководством и при непосредственном участии А.П. Ильина, способствуют развитию научных основ приготовления катализаторов и сорбентов для производства аммиака, метанола, серной кислоты, очистки экстракционной фосфорной кислоты и технологических газов от вредных примесей. Результаты исследований внедрены на ряде предприятий по производству минеральных удобрений, аммиака, кислот, катализаторов.

А.П. Ильин постоянный участник научных и научно-технических конференций. Так за последние 5 лет в соавторстве с сотрудниками представлено более 45 докладов на различные форумы, опубликовано около 40 статей, получено 11 патентов РФ.

А.П. Ильин внес заметный вклад в развитие химической науки и технологии не только как ученый и педагог, но и как руководитель. В тече-

ние 19 лет он является заведующим кафедрой технологии неорганических веществ, подготовившей за этот период около 1500 специалистов для химической промышленности, многие из которых работают на таких крупнейших химических предприятиях как Акрон, ЕвроХим, ФОСАГРО, УралХим и других.

А.П. Ильин четырежды в 2003, 2008, 2013 и 2016 гг. был победителем конкурса ИГХТУ «Любимый преподаватель».

С 2001 г. по 2006 г. А.П. Ильин работал начальником учебно-методического управления ИГХТУ, заместителем председателя учебно-методического совета университета и активно занимался исследованиями в области высшего профессионального образования. При его непосредственном участии разработаны и успешно реализованы программа совершенствования образовательной деятельности ИГХТУ, рабочие учебные планы специальности, рейтинговая система оценки деятельности, программы ежегодных научно-методических конференций ИГХТУ.

А.П. Ильин автор более 25 учебно-методических изданий, два из которых с грифом УМО.

А.П. Ильин является заместителем председателя совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.02 и членом диссертационных советов Д 212.063.06, Д 212.063.05. в Ивановском государственном химико-техно-

логическом университете. Под его руководством подготовлено 4 доктора и 13 кандидатов технических наук.

А.П. Ильин на протяжении многих лет является членом редакционной коллегии журнала «Известия вузов. Химия и химическая технология», его постоянно приглашают в качестве рецензента редакции высокорейтинговых международных журналов, с 2012 г. Александр Павлович является членом экспертного совета ИГХТУ по технологии неорганических веществ.

Научно-практическая деятельность Александра Павловича отмечена Почетной грамотой Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации 1998 г., нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования России» 1999 г., Почетной грамотой губернатора Ивановской области 2005 г. За достигнутые трудовые успехи и многолетнюю плодотворную деятельность А.П. Ильин в 2014 г. награжден благодарностью президента Российской Федерации В.В. Путина.

Коллектив кафедры «Технология неорганических веществ» и редакционная коллегия журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология» сердечно поздравляют юбиляра и желают ему здоровья и дальнейших творческих успехов!

Т 60 (1)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (1)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKNOLOGIYA	2017

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

<b>Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Станкевич Г.С.</b> Биологически активные синтетические органические красители .....	4
---	---

### ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

<b>Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В., Кузнецова Н.Ю., Абдуллина Д.Ф.</b> Исследование электрохимического интеркалирования графита в растворах HNO <sub>3</sub> методом хроновольтамперометрии .....	34
<b>Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Алиева Р.М., Зорин В.В.</b> Стереонаправленный синтез ( <i>E</i> )- и ( <i>Z</i> )-изомеров 8-хлорокт-7-ен-4-она .....	40
<b>Бутина Ю.В., Данилова Е.А., Дмитриев М.В., Соломонов А.В.</b> Кристаллическая структура бис[(диаминометил-1-ен)аминотиометиламмоний] сульфата .....	45
<b>Ефремов А.М., Квон К.-Х.</b> Параметры и состав плазмы в смеси CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /Ar .....	50
<b>Матвейчук Ю.В.</b> ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH .....	56
<b>Мухтарова З.М.</b> Фазовые равновесия в системе YbTe – Yb <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> .....	64

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

<b>Фарзалиев В.М., Стрик М., Мовсумзаде Э.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш., Эйвазова И.М.</b> Разработка новой композиции с эффективными биоцидными и нефтewытесняющими свойствами .....	68
<b>Дударев В.И., Ирнчинова Н.В., Филатова Е.Г.</b> Адсорбция ионов никеля (II) из водных растворов углеродными адсорбентами .....	75
<b>Смирнов А.А., Силкин С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Севостьянова В.С., Кусманов С.А.</b> Повышение коррозионной стойкости и износостойкости стали 45 с помощью анодного электролитно-плазменного азотирования .....	81
<b>Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л.</b> Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D печати расплавленной полимерной нитью .....	87
<b>Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С.</b> Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных .....	95
<b>Святенко Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.</b> Использование механохимической активации для регулирования реологических свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов .....	102

### ПЕРСОНАЛИИ

<b>Александр Павлович ИЛЬИН</b> (к 70-летию со дня рождения) .....	108
--	-----

T 60 (1)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (1)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2017

## CONTENTS

### REVIEWS

<b>Kuznetsov D.N., Kobrakov K.I., Ruchkina A.G., Stankevich G.S.</b> Biologically active synthetic organic dyes .....	4
--	---

### CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

<b>Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Yakovleva E.V., Kuznetsova N.Yu., Abdullina D.F.</b> Study of electrochemical intercalation of graphite in solutions of HNO <sub>3</sub> with method of chronovolt- amperometry .....	34
<b>Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Alieva R.M., Zorin V.V.</b> Stereodirected synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 8-chlorooct-7-en-4-one .....	40
<b>Butina Yu.V., Danilova E.A., Dmitriev M.V., Solomonova A.V.</b> Crystal structure of bis[1-(diaminomethylene)-thiourea-1-ium] sulfate .....	45
<b>Efremov A.M., Kwon K.-H.</b> Plasma parameters and composition in CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /Ar gas mixture .....	50
<b>Matveichuk Yu.V.</b> FTIR-spectroscopic investigation of sodium tungstate and sodium molybdate solutions in wide range of pH.....	56
<b>Mukhtarova Z.M.</b> Phase equilibrium in YbTe – Yb <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> system .....	64

### CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

<b>Farzaliyev V.M., Streek M., Movsumzade E.M., Babayev E.R., Mammadova P.Sh., Eyvazova I.M.</b> Development of new composition with effective biocidal and oil-displacing properties .....	68
<b>Dudarev V.I., Irinchinova N.V., Filatova E.G.</b> Adsorption of ions of nickel (II) from water solutions with carbon adsorbents .....	75
<b>Smirnov A.A., Silkin S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G., Sevostyanova V.S., Kusmanov S.A.</b> Improvement of corrosion and wear resistance of 45 steel with anode plasma electrolyte nitriding .....	81
<b>Platonov M.M., Petrova G.N., Larionov S.A., Barbotko S.L.</b> Optimization of low flammable polycarbonate based on polymeric composition for molten thread 3D-printing technology .....	87
<b>Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Mikhailylova N.N., Mryasova L.M., Kuznetsov V.M., Zlotskiy S.S.</b> Plant growth regulators based on cyclic ketals and their derivatives .....	95
<b>Svyatenko N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.</b> Use of mechanochemical activation to control rheological properties of moulding pastes for catalysts and sorbents extrusion .....	102

### PERSONALS

<b>Aleksandr Pavlovich ILYIN (for the 70th birthday).....</b>	108
---	-----

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем название статьи, расширенная аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 200 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

## СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

### Оформление литературных ссылок

**Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

### ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.  
Например: **Мартьянов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*не переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаются запрещается.

*При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»*

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles.* 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми!** Графики принимаются в редакторах **MS Excel, Origin**, структурные формулы в **ChemWind**. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате **jpg, tif**, разрешением для черно-белых **300 dpi**, серых **450 dpi**.

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min)** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**

Редакционная коллегия и редакция журнала в своей деятельности руководствуются международными этическими правилами научных публикаций, включающими правила порядочности, конфиденциальности, надзора за публикациями, учет возможных конфликтов интересов и др., следуя рекомендациям Комитета по этике научных публикаций ([Committee on Publication Ethics](#))

## MAIN REQUIREMENTS FOR MANUSCRIPT SUBMISSION

Journal "Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya" publishes the studies of employees of Institutes and Universities of RF, RAS, and CIS and other foreign authors.

The main Journal headings:

1. Inorganic, organic, analytical, physical, and colloidal chemistry and chemistry of high-molecular compounds;
2. Chemical technology of inorganic and organic substances, theoretical foundations;
3. Ecological problems of chemistry and chemical technology;
4. Reviews;
5. Short communications;
6. Scientific and methodological problems;
7. Letters to editorial board;
8. News.

### **Manuscripts which are submitted to Journal must satisfy the following requirements:**

1. The study has to correspond to Journal specialization, to have the certain novelty, to have problem meaning, to have applied value and theoretical foundation. Editorial board solves the question on publication or rejection of article. That decision is final one.

2. The articles have to present the condensed and clear description of results obtained without repetition the same data in the article text, Tables and Figures.

3. At the beginning of article (under a title) in the upper right corner it is necessary to print the index of universal decimal classification (UDC). The article must start with initial and family of authors (not more than 5 persons). After that the organization name where study was carried out and E-mail is pointed out. Before main text the short annotation is printed with the bold italic. The annotation has to reflect the basic content of article. Under annotation it is necessary to write the article key words. The text should be included introduction, description of experimental methods, results and their discussion, and conclusions. The article is finished by the list of references. Under the list of references on the left the department title is written. On the right it is necessary to write "Received to editorial office". The manuscript should be signed by all authors.

4. All submitted papers should be printed with the 14 font of "Times New Roman". The line space is 1.5. Article volume cannot be more than 10 pages of text including references, tables (amount is not more than 4, 8.4 cm of width) and figures (8 cm of width). The amount of figures cannot be more than 4 including figures marked as a,b,c etc. Margins are the following: upper – 2 cm, left – 3 cm, lower – 2 cm, right – 1.5 cm. The volume of short communications is not more than 3 pages of text, 1 table and 2 figures. The volume of Reviews cannot be more than 30 pages. In Letters to editorial board the articles containing newest results are published. The article title and annotation cannot include formulae, abbreviations even in general use. It is necessary to avoid abbreviations which are not in general use. At the first use of abbreviation it is obligatory to decipher it in complete form. Handwritten inserts are not allowed.

5. Authors send the electron carrier with the materials of paper and two printed copies. The content of electronic version and printed one should be identical. In a case of discrepancy of both versions the electron version of the article will not be considered. The electron version will be considered as the right in a case of slight discrepancy of both versions. The electron carrier should be inserted in a separate cover. Authors and article title are indicated on the cover.

### **To manuscript the following materials should be supplemented:**

- Author's families, article title, annotation, figure captions, headlines, and notes for Tables have to be prepared using English and Russian languages! (It is necessary to prepare the separate file on electron carrier and printed copy!)
- Permission of organization for publishing
- Documents confirming the possibility of open publication of article materials
- Recommendation of appropriate department in a form of certified extract from the minutes of department
- Data on authors (Surname, first name, patronymic, scientific degree, title, position, home address, home phone, office phone, E-mail).

**Submission of references. It is necessary to submit two versions of references. One of them is Russian and another – English. In Russian version the English and Russian articles are written as is. For English version the Russian publications which are not translated are written with transliteration according to generally accepted international rules. In the end of every such publication it is necessary to write (in Russian)**

(see <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>)



• *For Journal paper* - surname, initials for all authors and article title should be pointed as well as abbreviated Journal name, year, volume number or issue, pages and DOI. For example, **Martynov V.V.** Radiography of polymers. *High Energy Chemistry*. 2010. V. 52. N 5. P. 123-125 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01. Instead of № symbol it is necessary to use symbol N for English version.

In some cases the Journal has English version. If you use this version it is necessary to write the output data and Journal name as in English version. In this case (in Russian) is not written.

• *For books* it is necessary to write surname, initials for all authors, book title, place and publisher name, year, and amount of pages. For example, **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p. (in Russian). (in Russian) is not written if the book was printed in foreign language (not Russian).

• *Theses of presentations and proceedings of Conference*. For example, Martynov M.M. Title of presentation. Theses of presentations of VII Scient. Conference (Full name). M.: Publisher. 2006. P. 259-262 (in Russian). **Martynov M.M.** Title of presentation. Proceedings of Name of Conference. V. 5. M. 2000. P. 5-7 (in Russian). (in Russian) is not written if the Theses or Proceedings were printed in foreign language (not Russian).

• *Inventors certificate and Patents*. For example, **Martynov M.M.** RF Inventors certificate 652487. B.I. 2000. N 20. P. 12-14; **Martynov M.M.** RF Patent N 2168541. 2005.

• *Deposit manuscript*. For example, **Martynov M.M.** Title. M.: Dep. VINITI. 12.05.98. N 1235;

At submission of foreign literature it is necessary to follow the rules as for Russian literature

Authors should be avoided the references on difficulty accessible publications something like extended abstracts of dissertations, Proceedings of local conferences etc. It is not allowed to use the references on unpublished works and on extended abstracts of dissertations and dissertations itself.

Authors should be used the following regulations:

1. The article has to be submitted applying MS Word for Windows. Text starts from left border. Indentation is 15 mm.
2. It is not allowed: style application at text forming; introducing the changes in template or creating the own template; word spacing; application of gaps in front of punctuation marks (including inside of brackets); after punctuation marks the one space is done; application of operation "Insert to the end of page"; making the figures by tools of MS Word.
3. The words inside paragraph necessary to separate by one space. The text should be written without forced hyphens. We ask: do not overload the article with the large amount of formulae, figures, and curves. Apply for formula making in MS Equation (MS Word) the sets (Styles/Sizes) on default only.
4. The graphic materials have to be made as black-and-white. Figures are accepted at applying of MS Excel, Origin only. For making of chemical formulae it is necessary to use ChemWind. Other systems are allowed together with author's distribution disk. Photos are accepted in tif format. Resolution for black and white photos is 300 dpi, for color one – 450 dpi.

The width of figures and formulae cannot be more than 8 cm. Their font has to correspond to 10 font of MS Word. For figures the frames and nets are not allowed. Designation of axis variables (the symbols are used only, then comma, then 1 space, and dimension. For example, t, s) is placed at outer side of figure as well as the numbers. It is not allowed to make these designations into figure field. The experimental curves have to numbered with italic font. All explanations are given in figure capture only. No legends and comments are allowed in figure field. The figures have to make using line thickness of not less than 0.75.

*The editorial office does not consider the articles submitted without observance of the requirements mentioned above. In this case the manuscripts are not returned.*

The information on published issues is placed on Journal official site: **CTJ.isuct.ru**

**The Journal operates in accordance with the international publication ethics principles, including but not limited to privacy policy, vigilance over the publications, consideration of possible conflict of interests, etc. The editorial board follows the recommendations of the Committee on Publication Ethics**