

DOI: 10.6060/tcct.20165912.5413

**Для цитирования:**

Шукров А.Л., Манукян А.С., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Физико-химические свойства плазмы разряда постоянного тока с жидким катодом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 4–16.

**For citation:**

Choukourov A., Manukyan A.S., Shutov D.A., Rybkin V.V. Physico-chemical properties of dc current discharge plasma with liquid cathode. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 4–16.

УДК: 537.528+541.15

**А.Л. Шукров, А.С. Манукян, Д.А. Шутов, В.В. Рыбкин****ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА  
С ЖИДКИМ КАТОДОМ**

*В статье анализируются результаты экспериментальных исследований и моделирования физико-химических характеристик плазмы разрядов постоянного тока с электролитным катодом при давлениях (1,01-0,101)·10<sup>5</sup> Па, создаваемой в молекулярных и атомарных газах. Приводятся сведения о физических параметрах плазмы (напряженности электрических полей, катодные падения потенциала, газовые температуры). Анализируются результаты измерений и расчетов концентраций активных частиц, электронов, а также распределений молекул по колебательным уровням и функциях распределения электронов по энергиям.*

**Ключевые слова:** плазма, газовый разряд, физические параметры, активные частицы, механизмы процессов



**Андрей Леонидович  
Шукров**  
Andreiy L. Choukourov



**Анна Славиковна  
Манукян**  
Anna S. Manukyan



**Дмитрий Александрович  
Шутов**  
Dmitriy A. Shutov



**Владимир Владимирович  
Рыбкин (✉)**  
Vladimir V. Rybkin

Кафедра физики макромолекул, факультет математики и физики, Карлов университет в Праге, Голешовице, 2, Прага, Чехия, 180 00  
E-mail: choukourov@kmf.troja.mff.cuni.cz

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Институт термодинамики и кинетики химических процессов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: ivkkt@isuct.ru, shutov@isuct.ru, rybkin@isuct.ru (✉)

Область научных интересов: Физика и химия плазмы, кинетика неравновесных процессов, взаимодействие плазмы с поверхностью

**A. Choukourov, A.S. Manukyan, D.A. Shutov, V.V. Rybkin**

Andreiy L. Choukourov

Department of Macromolecular Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University  
in Prague, V Holešovickach 2, 180 00 Prague, Czech Republic

E-mail: choukourov@kmpf.mff.cuni.cz

Anna S. Manukyan, Dmitriy A. Shutov, Vladimir V. Rybkin (✉)

Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: rybkin@isuct.ru (✉), shutov@isuct.ru

Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes

## **PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DC CURRENT DISCHARGE PLASMA WITH LIQUID CATHODE**

*In article the results of experimental studies and modeling of physic-chemical parameters of plasma of DC current discharges with electrolyte cathode are analyzed at the pressure range of (1.01-0.101)·10<sup>5</sup> Pa for molecular and atomic gases. The data on physical parameters of plasma (electric field strength, cathode voltage drop, gas temperatures) are given. The results of measurements and calculations of active species concentrations, electrons, as well as molecule distributions on vibrational levels and electron energy distribution functions are analyzed.*

**Key words:** plasma, gas discharge, physical parameters, active species, process mechanisms

### **INTRODUCTION**

Numerous studies published last ten years (see reviews [1-7]) on various aspects of high pressure non-equilibrium plasma created with gas discharges in water solutions or above their surface emphasize the increasing interest of researches to the given area of chemistry and physics of plasma. One of the reasons of that interest is the new possibilities which provide these discharges for practical application. To date, many applications were already tested. Among them biomedical applications (plasma scalpels, sterilization, wounds repair (NO-therapy), micro-sized sources of emission for analysis of water solutions containing the ion admixtures of metals (including heavy metals), modification of polymer surfaces, obtaining fullerenes, nano powders of semiconductors, and catalysts. There is successful experience on the discharge application for soil remediation and food treatment from pesticides [8, 9]. One of the promising directions of such discharge application is the use for organic substances degradation and removing ions of heavy metals (for example, Cr, Mn) contained in wastewaters. A plasma action is attractive since the plasma itself is a source of active species (for example, UV radiation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, molecules of

singlet oxygen, oxygen and hydrogen atoms, ·OH and HO<sub>2</sub>· radicals etc.). These particles are capable to manifest as oxidative as reduction properties depending on conditions. Another important peculiarity of processes in plasma systems is high rates at relatively low temperatures. This is due to the fact that plasma systems are non-equilibrium ones. The primary source of active species formation is not heat activation but processes with participation of electrons. Electrons gain the energy from external electric field and transform this energy colliding with atoms and molecules to the energy of excitation of various states and to dissociation. Further reactions of particles being formed provide the formation of other active particles.

In the given paper the properties, peculiarities and possibilities of plasma forming at DC discharge burning above a surface of water or water solution, which serve as cathodes of the discharge, will be considered.

### **REACTOR DESIGN. MAIN PHYSICAL PROPERTIES**

The typical sketch of reactor for creation and study of DC discharge properties is shown in Fig. 1 [10-13]. The discharge is created by applying a DC high voltage (~several kV) between metal anode (4)

and water solution. The cell with solution can be thermo stabilized and include the mixer. The solution flow is also possible.

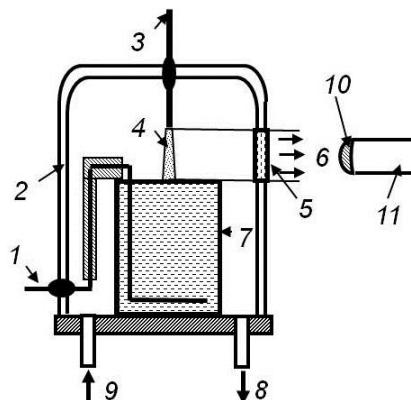


Fig. 1. The schematic diagram of the experimental set-up.  
1 – cathode, 2 - glass bell-jar, 3 – anode, 4 – discharge, 5 – quartz window, 6 – radiation output to entrance lens of light fiber, 7 – glass cell with solution, 8,9 – gas outlet and inlet, 10 - entrance lens of light fiber, 11- light fiber

Рис. 1. Схема экспериментального реактора. 1 – катод, 2 – вакуумный колпак, 3 – анод, 4 – разряд, 5 – кварцевое окно, 6 – выход излучения, собираемого световодом, 7 – ячейка с раствором, 8,9 – вход и выход газа, 10 – входная линза световода, 11 – световод

The discharge image is glowing cone in the base of which the cathode spot is situated with the diameter of  $D_c$ . The area of cathode voltage drop abuts upon this spot (Fig. 2).

Geometrical parameters of discharge cone depend on the discharge current. At given pressure with the current increase the radius of cathode spot and radius at height H (Fig. 2) depends linearly on the discharge current. At fixed current the discharge dimensions decrease with the pressure growth (Fig. 3). Also, the radius depends on a kind of plasma-forming gas. Thus, at atmospheric pressure the radius is increased from 1.42 to 1.8 mm at the current change from 10 to 30 mA for air discharge, from 0.4 to 0.6 mm for argon discharge and from 0.08 to 0.2 mm for helium discharge.

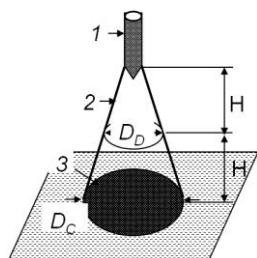


Fig. 2. The discharge view. 1 – anode, 2 – discharge, 3 – cathode spot on the solution surface

Рис. 2. Вид разряда. 1- анод, 2 – разряд, 3 – катодное пятно на поверхности раствора

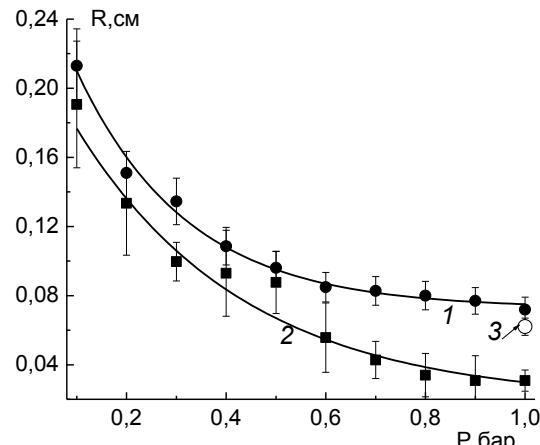


Fig. 3. The dependence of discharge radius at height of H on the pressure. 1,3 –  $N_2$  [12,14], 2 –  $O_2$  [13]. The discharge current is 40 mA

Рис. 3. Зависимость радиуса разряда на высоте H от давления. 1,3 –  $N_2$  [12,14], 2 –  $O_2$  [13]. Ток разряда 40 мА

Forming discharge is very close to normal glow discharge of low pressure on own parameters.

1) Discharge has the space of cathode voltage drop contacting directly with a water surface [15-19]. But values of cathode drops,  $U_c$ , are essentially higher than for discharges with metal cathodes. For metal cathodes, the  $U_c$  values are less than ~300 V [6], whereas for cathode from distilled water they lie in the range of 400-750 V (Fig. 4, [16]). Therefore,  $\gamma$ -emission coefficient for water system is less than for metals.

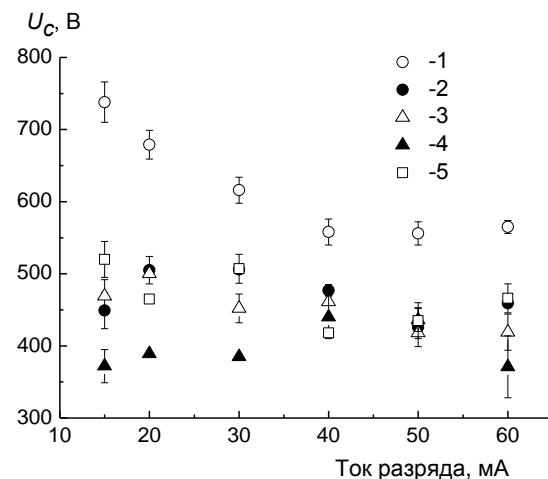


Fig. 4. The cathode voltage drop vs discharge current for distilled water (1) and KCl solutions. 2,3,4,5 – KCl concentrations are 0.08, 0.25, 0.42 and 0.5 mol/l, respectively. Plasma-forming gas is ambient air

Рис. 4. Катодное падение потенциала как функция тока разряда для дистиллированной воды (1) и растворов KCl. 2,3,4,5 – концентрации растворов 0,08, 0,25, 0,42 и 0,5 моль/л соответственно. Плазмообразующий газ-воздух

Unlike discharges of low pressure where  $U_c$  does not depend on the discharge current, for the discharge with liquid cathode the trend of  $U_c$  dropping is clearly observed under the current increase. The fact is that at discharge action on water, other substances are formed, partially, hydrogen peroxide [20]. And at every current value we deal with the cathode of different chemical nature. This fact is confirmed by  $U_c$  change at addition to water of different salts. The  $U_c$  value depends also on the kind of plasma-forming gas. It decreases from 719 to 426 V in series of air, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, He, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and Ar at the discharge current of 25 mA [13, 21]. The discharge current increase results in the reduction of cathode drop and in the increase in a diameter of cathode spot. When this diameter reaches the vessel diameter, the discharge transfers to abnormal form as it takes place for the discharge of low pressure. The cathode drop starts growing with the discharge current [22].

2) The discharge structure is the same as for glow discharge at low pressure. It includes cathode drop, negative glowing, Faraday's dark space, positive column and anode glowing [15, 23, 26].

3) Electric field strength,  $E$ , is constant within positive column (in plasma) [15, 18, 24, 25].  $E$  values depend on the discharge current, pressure and plasma-forming gas kind and less on electrolyte composition (Fig. 5-6).

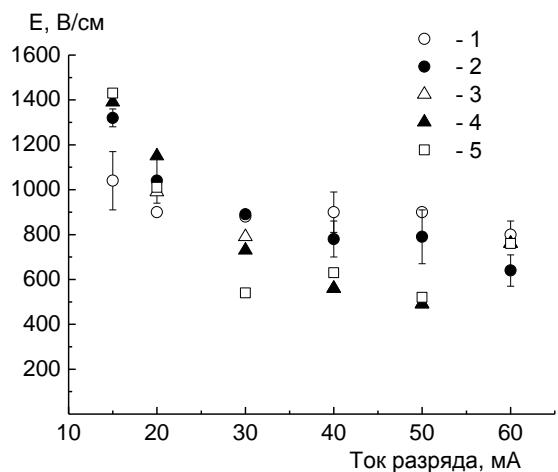


Fig. 5. The electric field strength in a plasma vs discharge current for distilled water (1) and KCl solutions. 2,3,4,5 – KCl concentrations are 0.08, 0.25, 0.42 and 0.5 mol/l, respectively. Plasma-forming gas is ambient air

Рис. 5. Напряженность поля в плазме как функция тока разряда для дистиллированной воды (1) и растворов KCl. 2,3,4,5 – концентрации растворов 0,08, 0,25, 0,42 и 0,5 моль/л соответственно. Плазмообразующий газ – воздух

4) Like normal discharge of low pressure the discharge current density doesn't depend on the discharge current at given pressure [15, 19].

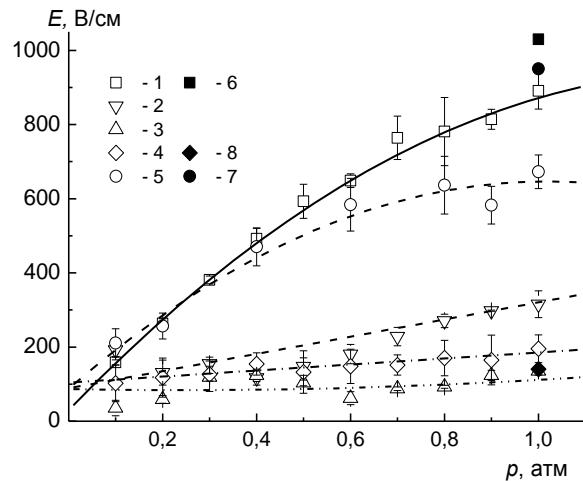


Fig. 6. The electric field strength vs pressure. 1 – N<sub>2</sub>, 2 – O<sub>2</sub>, 3 – Ar+2% N<sub>2</sub>, 4 – Ar, 5 – air. 6, 7, 8 – for N<sub>2</sub>, air, and Ar on data [20]. The discharge current is 40 mA

Рис. 6. Напряженность электрического поля в зависимости от давления; 1 – N<sub>2</sub>, 2 – O<sub>2</sub>, 3 – Ar+2% N<sub>2</sub>, 4 – Ar, 5 – воздух, 6, 7, 8 – в азоте, воздухе и аргоне соответственно по данным [20]. Ток 40 мА

#### ROTATIONAL, VIBRATIONAL AND GAS TEMPERATURES

Due to small discharge dimensions (Fig. 3) practically the only methods for discharge studies are emission spectroscopy [1], absorption spectroscopy [27], and laser induced fluorescence (LIF) [12]. The emission spectroscopy is exclusively used for determination of rotational and vibrational temperatures. The rotational temperatures are obtained from a distribution of emission intensities in vibrational bands of emission of excited states of second positive system N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>→B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), usually (0-2) band is utilized.

Emission bands of OH are detected already in a discharge with water cathode and N<sub>2</sub> exists as admixture or it is intentionally introduced into plasma-forming gas as a small addition ~0.1-0.2% [11, 13, 21]. Since the rotational constants of OH (A<sup>2</sup>Σ) and N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) are essentially less than  $k \times T$  ( $k$  is the Boltzmann constant) (for A<sup>2</sup>Σ – 17.4 cm<sup>-1</sup> or 25 K, for C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> – 1.8 cm<sup>-1</sup> or 2.6 K) and collision frequencies of molecules for atmospheric pressure are 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> it is be possible to assume that the rotational degrees of freedom are in equilibrium with the translational ones, i.e. the rotational temperature has to be equal to the gas temperature. All studies showed that for N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) molecules, the distribution on rotational levels is the Boltzmann one with the same value of temperature [14, 15, 21, 26, 27-31]. At the same time, the distribution on rotational levels for OH (A<sup>2</sup>Σ, V=1) can be described with the two Boltzmann distributions with different temperatures. Up to some rotational level,  $J'$ , which depend of plasma-forming gas kind ( $J'$  in-

creases from 13 up to 25 in series He, Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) the distribution is realized with the temperature which is equal to the one determined on the rotational temperature of N<sub>2</sub> molecules (see Table). For higher *J'* values, the temperature is significantly higher and it does not depend on the gas kind. At the same time, for the O<sub>2</sub> discharge the temperatures determined with both methods are the same [13]. When the irradiation is collected from the whole positive column, then the result is the temperature averaged on the reactor cross-section. Some results of such measurements are listed in Table.

**Table.**  
The results of rotational temperatures measurements at atmospheric pressure

**Таблица.** Результаты измерений вращательной температуры при атмосферном давлении

Gas (газ)	T <sub>rot(OH)</sub> , K	T <sub>rot(N<sub>2</sub>)</sub> , K	Current (ток), mA	References (литература)
air (воздух)	3250±250	3250±250	25	[21]
N <sub>2</sub>	3242±200	2900±200	25	[21]
He	1282±200	1100±200	25	[21]
Ar	2008±200	2400±200	25	[21]
N <sub>2</sub> O	2755±200	2000±200	25	[21]
CO <sub>2</sub>	2931±200	2100±200	25	[21]
air (воздух)		1800±200	20	[26]
air (воздух)	2540	1900±200	31	[30]
N <sub>2</sub>	3112±150		31	[14]
N <sub>2</sub>	1450±150		40	[12]
He	2218±150		31	[14]
Ar	1720±150		31	[14]
air (воздух)	3400±200	1800±200	23	[15]
air (воздух)		2000±1500	10-40	[16]
O <sub>2</sub>	2700±100	2700±100	40	[13]

The temperatures depend only slightly on the discharge current [15, 16] but significantly on the pressure [11-13]. Any essential dependence on the concentration of the dissolved substance (KCl, NaCl) is not observed [15, 16].

The distribution of N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) molecules on vibrational level (V = 0-4) was measured for atmospheric pressure plasma in air in studies [10, 15, 26, 24, 31]. It was found that the distribution is the Boltzmann one with the temperature of  $T_V \sim (4200 \pm 200)$  K. The temperature did not depend on the discharge current in the range of 10-110 mA.

The distribution of NO(A<sup>2</sup>Σ, V = 0, 1, 2) molecules on vibrational levels was determined on the intensity of vibrational-rotational bands of γ-system for air plasma in study [26] at the discharge current of 20 mA. The temperature obtained was (3800±200) K, i.e. it was close to  $T_V$  for N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) in a limit of error.

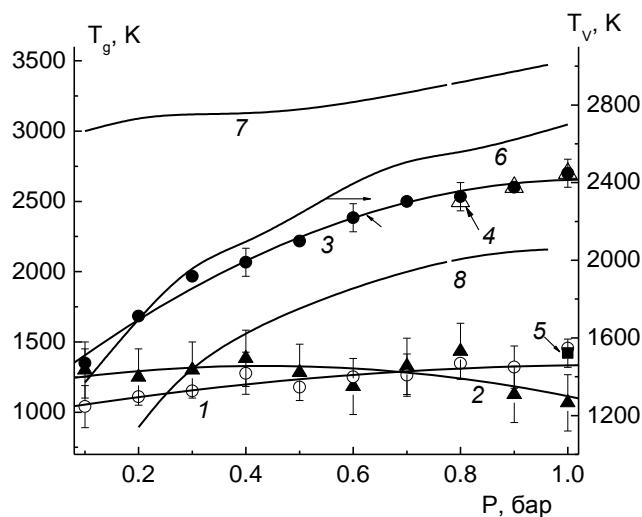


Fig. 7. Gas temperatures (T<sub>g</sub>) averaged over plasma cross-section and effective vibrational temperature (T<sub>v</sub>) of O<sub>2</sub>(X) as a function of pressure. 1 – Ar from study [11], 2 – N<sub>2</sub> from study [12], 3, 4, 7, 8 – O<sub>2</sub> [13], 5 – ambient air from study [16]. 1, 2, 3 were obtained on the rotational temperature of N<sub>2</sub>. 4 was obtained on the rotational temperature of OH. 6 - the T<sub>v</sub> calculation at averaged gas temperature [13], 7 – the temperature at discharge axis, T<sub>0</sub>, 8 – the temperature at discharge boarder, T<sub>R</sub>. The discharge current is 40 mA

Рис. 7. Средние по сечению плазмы температуры газа (T<sub>g</sub>) и эффективная колебательная температура O<sub>2</sub>(X) как функция давления. 1- Ar [9], 2 – N<sub>2</sub> [12], 3,4,7,8 –O<sub>2</sub> [13], 5 – воздух [16]. 1,2,3 - получено по вращательной температуре N<sub>2</sub>. 4 – получено по вращательной температуре OH. 6 - T<sub>v</sub> расчет с использованием средних температур [13]. 7 – температура газа на оси разряда, T<sub>0</sub>, 8 – температура газа на границе разряда, T<sub>R</sub>. Ток 40 мА

The distribution of OH (A<sup>2</sup>Σ, V = 0, 1, 2) molecules on vibrational levels was found on the intensity of vibrational-rotational bands of (A<sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π) transitions for air plasma in studies [24, 26]. The temperature obtained in [26] was (3800±200) K at the discharge current of 20 mA. The T<sub>v</sub> values were increased from (2000±200) up to (3300±200) K at the discharge current increase from 15 up to 50 mA [24].

We do not know any experimental data on vibrational temperatures of ground state molecules of plasma-forming gases and products of their reactions. But there are several calculations carried out in studies [10, 31] for air plasma, in [11] for argon plasma, in [12] for N<sub>2</sub> plasma, and in [13] for O<sub>2</sub> plasma. In these studies, the self-consistent calculation of electron energy distribution functions (EEDF), molecule distributions on vibrational levels of ground states and equations of chemical kinetics was carried out. For discharges in Ar and O<sub>2</sub>, the small admixture of N<sub>2</sub>(<0.2%) molecules was introduced. The calculated T<sub>v</sub> was fitted to the measured one to find the water molecule content in a gas phase. In all cases the calculated distributions were non-equilibrium. But they

can be described by the Boltzmann distribution for low values of vibrational quantum number (Fig. 8, 9).

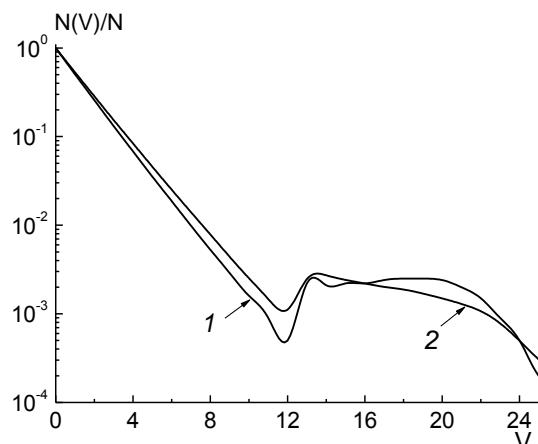


Fig. 8. The normalized distribution of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  molecules on vibration levels for nitrogen plasma [12]. V - number of level.

1 - 0.1 bar, 2 - 1.0 bar. The discharge current is 40 mA

Рис. 8. Нормированное распределение молекул  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  по колебательным уровням в плазме азота [12]. V – номер колебательного уровня. 1-0,1 бар, 2 -1,0 бар. Ток разряда 40 мА

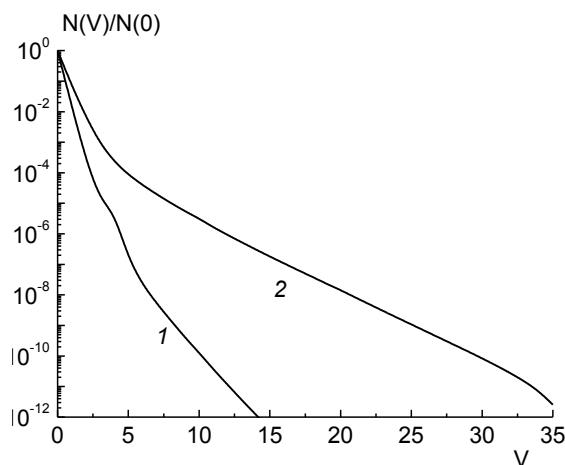


Fig. 9. The  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  molecule distribution on vibrational levels at the averaged gas temperature for oxygen plasma [13]. V - number of vibration level. 1, 2 – pressures are 0.1 and 1.0 bar, respectively. The discharge current is 40 mA

Рис. 9. Распределение молекул  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  по колебательным уровням для плазмы кислорода [13]. V – номер колебательного уровня. 1, 2 – давление 0,1 и 1,0 бар, соответственно. Ток разряда 40 мА

Calculated vibrational temperatures for  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  ground state practically agree with the measured ones for  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Therefore, vibrational temperature found for  $N_2(C^3\Pi_u)$  are a good estimate of the vibrational temperature of the ground state. For atmospheric pressure in air, the vibrational temperatures do not depend both on the discharge current as for  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  and for ground states of other molecules. They were  $O_2(X^3\Sigma_g^-) \sim 1700$  K,  $H_2O(010)$

$\sim 3000$  K,  $H_2O(100,001) \sim 2700$  K,  $NO \sim 1600$  K [10]. At the given discharge current, the vibrational temperatures increase with pressure. Such dependence is presented in Fig. 7 [13] for current of 40 mA in oxygen whereas for Ar plasma – in Fig. 10 [11].

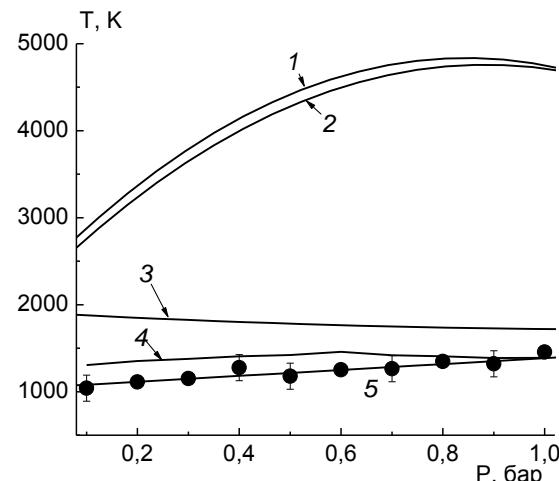


Fig. 10. The effective vibrational temperatures of molecules ground states for Ar plasma [11].  $H_2O(100)$  –(1),  $H_2O(001)$  –(2),  $O_2$  –(3),  $H_2O(010)$  – (4). The gas temperature –(5). The discharge current is 40 mA

Рис. 10. Колебательные температуры основных состояний молекул для плазмы Ar [11].  $H_2O(100)$  –(1),  $H_2O(001)$  –(2),  $O_2$  –(3),  $H_2O(010)$  – (4). Температура газа –(5). Ток разряда 40 мА

#### REDUCED ELECTRIC FIELD STRENGTH. ELECTRON PARAMETERS

In non-equilibrium plasma the initiation of all primary processes proceeds under the electron impact. To find the rate constants of these processes, it is necessary to know the EEDF which is non-equilibrium. For the conditions of high pressures the EEDF cannot be determined experimentally. The only possible way is the numerical solution of the Boltzmann equation. Parametrically, the EEDF is a function of reduced electric field strength,  $E/N$  ( $N$  is the total concentration of particles), and plasma chemical composition [32].  $E/N$  value is to some extent an analog of temperature for non-equilibrium EEDF.  $E/N$  is determined on the basis of  $E$  measurement and  $N$  is calculated on a pressure.  $T_g$  is calculated from state equation  $P = N \times kT_g$ .  $E/N$  values depend on pressure and discharge current (Figs. 11, 12).

The electron collisions with water molecules have the strongest effect on the EEDF formation. The reason for this is an abnormally high value of moment transfer cross section for electron collision with  $H_2O$  in comparison with other gases [33].  $H_2O$  molecules are affected most strongly at  $E/N < 5 \cdot 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$  [34, 35]. These values are typical for atmospheric pressure gas discharges (Figs 11, 12).

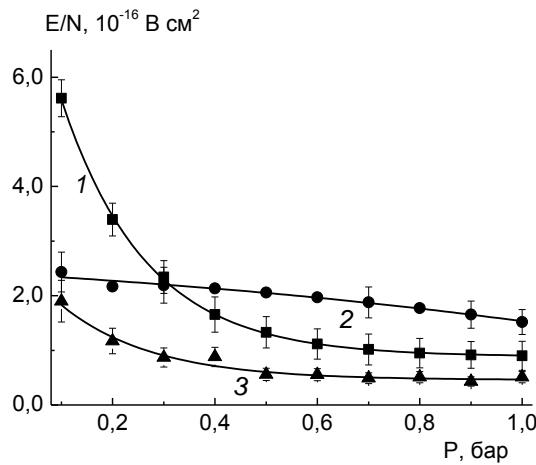


Fig. 11. The dependence of  $E/N$  on pressure. 1 –  $O_2$ , 2 –  $N_2$ , 3 – Ar [11-13]. The discharge current is 40 mA  
Рис. 11. Зависимость  $E/N$  от давления. 1 –  $O_2$ , 2 –  $N_2$ , 3 – Ar [11-13]. Ток разряда 40 мА

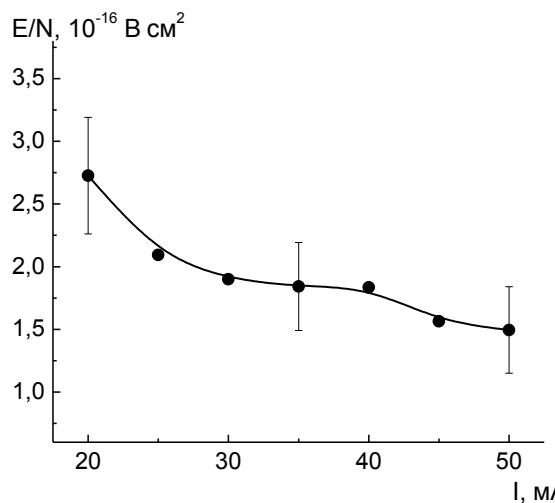


Fig. 12. The dependence of  $E/N$  on discharge current at atmospheric pressure for air plasma [17]  
Рис. 12. Зависимость  $E/N$  от тока разряда при атмосферном давлении в плазме воздуха [17]

Such data for  $O_2$  plasma are presented in Fig. 13 [13]. Formation of other particles in plasma – excited molecules, atoms, and products of their reactions – influences the EEDF only slightly since their concentrations are less than 1% of main plasma-forming gas density. The exception is vibrationally excited nitrogen molecules in the ground state  $N_2(X^1\Sigma_g^+, V)$ . For air and nitrogen plasmas, it is obligatory to take into consideration the second-kind collisions of electrons with these molecules in EEDF calculations [10, 12]. If these processes are ignored it results in the strong underestimation (by orders of magnitude) of the rate constants of processes with the electron participation as it can be seen from Fig. 14. It is necessary to point out that all EEDF are not the Maxwell ones. Maxwell EEDF must be the straight lines for coordinates of Figs. 13, 14.

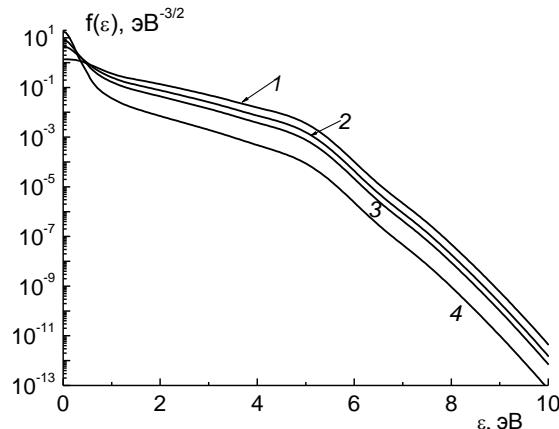


Fig. 13. Calculated electron energy distribution functions (EEDF) for  $O_2$  plasma at  $E/N = 1 \cdot 10^{-16} \text{ В/см}^2$  (the pressure is 1 bar) and different content of water molecules [12]. 1, 2, 3, 4 – water molecules content is 0.3%, 5%, and 10%, respectively. The discharge current is 40 mA. The EEDF is normalized as  $\int_0^\infty f(\epsilon) \cdot \epsilon^{1/2} \cdot d\epsilon = 1$   
Рис. 13. Рассчитанная ФРЭЭ для плазмы  $O_2$  при  $E/N = 1 \cdot 10^{-16} \text{ В/см}^2$  (давление 1 бар) для разных содержаний молекул воды [12]. 1, 2, 3, 4 – содержание  $H_2O$  0,3%, 5% и 10%, соответственно. Ток разряда 40 мА. Нормировка ФРЭЭ –  $\int_0^\infty f(\epsilon) \cdot \epsilon^{1/2} \cdot d\epsilon = 1$

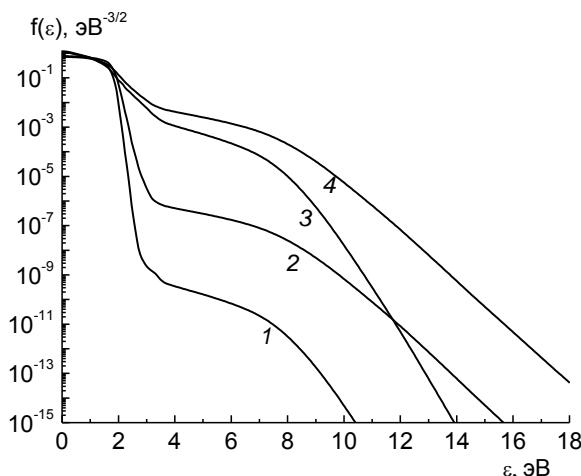


Fig. 14. Calculated EEDF for  $N_2$  plasma. 1,3 – at the pressure of 1 bar. 2,4 – at the pressure of 0.1 bar. 1,2 – second kind collisions with vibrationally excited  $N_2(X)$  did not take into account. 3,4 – second kind collisions with vibrationally excited  $N_2(X)$  were taken into account. The discharge current is 40 mA  
Рис. 14. Рассчитанные ФРЭЭ для плазмы  $N_2$ . 1,3 – давление 1 бар. 2,4 – давление 0,1 бар. 1,2 – соударения 2-го рода не учитывается. 3,4 – соударения 2-го рода учтены

Another important parameter of electrons is the electron density, which is necessary for the calculation of process rates. Available data on concentrations were obtained either from experiments [19, 26, 28, 36, 37, 40] or from calculations using plasma conductivity [10-13, 16, 24, 38] by the relationship  $j = N_e \cdot e \cdot V_D$  ( $e$ ,  $N_e$ ,  $V_D$  are the charge, concentration and drift velocity of electrons, respectively).

In study [36] the electron density was measured for atmospheric pressure air plasma on absorption of microwave radiation at the discharge current of 40-60 mA. The electron density did not depend on the current and was found to be  $(4\text{-}7) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . This value was confirmed with probes measurements [40].

Electron density was measured on Stark broadening of  $H_{\beta}$  line of atomic hydrogen for atmospheric pressure air discharges in studies [19, 26, 28, 37]. Furthermore, the slight dependence on discharge current was observed. The concentrations obtained in all studies were close: [19, 28] –  $\sim(5\text{-}9) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , [24] –  $\sim 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , [35] –  $\sim(1.5\text{-}4.5) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

In any case, the calculation of plasma conductivity gave the values by one order of magnitude lower. Thus, in study [10] for the atmospheric pressure air plasma it was obtained that the electron density increased with discharge current from  $1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  to  $2.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  at current range of (20-50) mA. The value estimated in [38] gives  $N_e < 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . In studies [11-13] the values of  $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\sim 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  and  $\sim 1.1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  were obtained for atmospheric pressure plasmas in Ar, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, respectively at discharge current of 40 mA.

To explain so large difference, the authors of review [1] write that photometric determination of the discharge radius, which is necessary for discharge current density calculation, results in large errors. But it is not completely true. Photometric determination can only underestimate the radius due to the insufficient sensitivity. Therefore, the calculation of conductivity has to result in concentration overstating rather than in understating. Later, in study [39] a detailed analysis of the methods based on Stark line broadening was carried out. On the basis of careful analysis authors concluded that at  $N_e < 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  the use of the relations connecting concentration and line width, which were obtained for  $N_e > 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (see, for example, [41]) for  $N_e$  determination, results in large errors. It follows that the relationships obtained for  $N_e > 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  do not take in consideration the differences in average energies of electrons and ions, neither the fine structure of lines. The authors of all cited studies [19, 26, 28, 37] treated the results exactly so. Therefore, the data obtained from plasma conductivity appear more realistic. Some data on electron concentrations and their “effective” temperatures are also discussed in the review paper [47].

For the fixed discharge current the electron densities depend on a pressure and they grow with the pressure. Such dependencies for discharges in Ar, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> are shown in Fig. 15 [11-13].

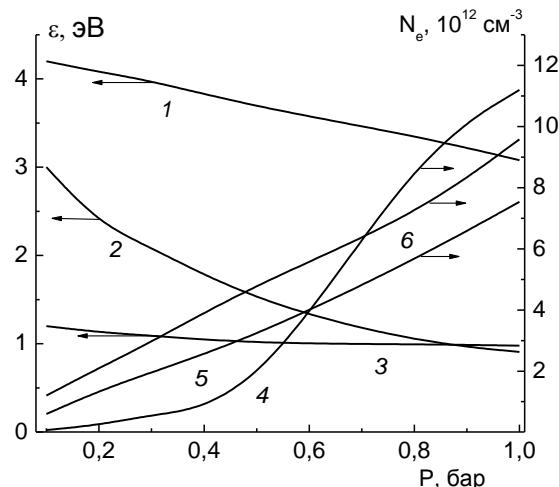


Fig. 15. Average electron energies (1-3) and their densities (4-6) vs pressure. 1,6 – Ar, 2,4 – O<sub>2</sub>, 3,5 – N<sub>2</sub>. The discharge current is 40 mA

Рис. 15. Средние энергии (1-3) и концентрации электронов (4-6) в зависимости от давления. 1,6 – Ar, 2,4 – O<sub>2</sub>, 3,5 – N<sub>2</sub>. Ток разряда 40 мА

Numerous studies are devoted to the determination of the so called effective temperatures of excitation and ionization. For this, the assumptions on Boltzmann distribution and ratio of intensities of appropriate lines or bands are used (see, for example, [19, 26, 42]). It is clear that such parameters do not have any physical sense for non-equilibrium systems. That is why we even avoid the discussion of these results. The estimation of electron “temperatures” and their average energy have also restricted application since EEDFs are not Maxwellian ones. Nevertheless, Fig. 15 shows some data obtained in [11-13] on the basis of the calculated EEDF.

#### PARTICLE COMPOSITION OF GAS PHASE

Qualitative data on composition are available for excited particles only. All data were obtained by optical spectroscopy. But it is known that for non-equilibrium conditions, the particle concentration in ground state is essentially higher than for excited states. Of course, it is impossible to determine the presence of metastable states as well as polyatomic molecules using emission spectra.

For any plasma-forming gases the spectra show the bands and emission lines of excited states of dissociation products of H<sub>2</sub>O molecules [13, 14, 19]. OH radicals are usually presented with two bands of A<sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π (1-0) and A<sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π (0-0) (excitation energy from the ground states is ~4.1 eV). Atomic hydrogen shows three lines: H<sub>a</sub> (656 nm, excitation energy is ~12.1 eV), H<sub>γ</sub> (434 nm, excitation energy is ~13.1 eV), and H<sub>β</sub> (486 nm, excitation energy is ~12.8 eV). The radiation of O(I) atom is presented with the two

most intensive lines – 777 nm ( $3p^5P \rightarrow 3s^5S$  transition, excitation energy is  $\sim 10.7$  eV) and 845 nm ( $3p^3P \rightarrow 3s^3S$  transition, excitation energy is  $\sim 10.9$  eV).

If plasma-forming gas contains molecular nitrogen, then in emission spectra the bands of second positive system ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  transition, excitation energy is  $\sim 11$  eV) corresponding to (1-2); (0-1); (2-4); (1-3); (0-2); (3-6); (2-5); (1-4); (0-3); (4-8), (3-7); (2-6) vibrational levels appear. The bands of the first positive system (transition  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma^+_u$ ) are also present but are essentially less intensive.

The emission bands of nitrogen oxide (NO) of  $\gamma$ -system (transition  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ , excitation energy of  $\sim 5.7$  eV) corresponding to (1-0), (2-2), (0-0), (0-1), (0-2), (0-3) and (0-4) transitions are also appeared.

The discharge in  $CO_2$  shows the emission bands of CO molecules of Angstrom system, and in Ar plasma the set of characteristic emission lines is appears. The exception is He plasma where the emission lines do not appear. This is due to the fact that the excitation energy of He electronic states is too large (19.8 eV and higher), whereas the electron energies at atmospheric pressure are low. As the result, the excitation rates of electronic states are low.

At the presence of salts dissolved in water, the emission lines (presumably for resonance transitions) of appropriate metal (Na, K, Ca, Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Cs, Mg) [16, 17, 26, 38, 43-44] show up. The emission has the threshold character, i.e. the appropriate lines appear at the definite value of discharge current.

It is necessary to point out that in spite of the fact that the appropriate metals are present in a solution as cations, the emission spectrum shows only the lines of neutral atoms. Any lines or bands of anions contained in the salt are not observed.

As for discharge of low pressure, the emission bands of  $O_2$  molecule are not registered. It is not surprising, since the potential curves of the excited states (with the exception of the two lowest) are shifted against the ground state so that their excitation with electron impact from ground state has to result in dissociation according to the Franck-Condon principle.

Experimental data have been obtained for OH radicals only at atmospheric pressure. In studies [14, 29, 46] these data were obtained by LIF method and in study [27] – by the wideband adsorption. It was discovered that for the current range of 10-30 mA, OH concentration almost does not depend on the discharge current and equals to  $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  for Ar plasma. For He and  $N_2$  plasmas the concentration growth is directly proportional to the current and changes from  $5 \cdot 10^{14}$  to  $1.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  for He and from  $2 \cdot 10^{15}$  to  $2.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  for  $N_2$  plasma. For air plasma

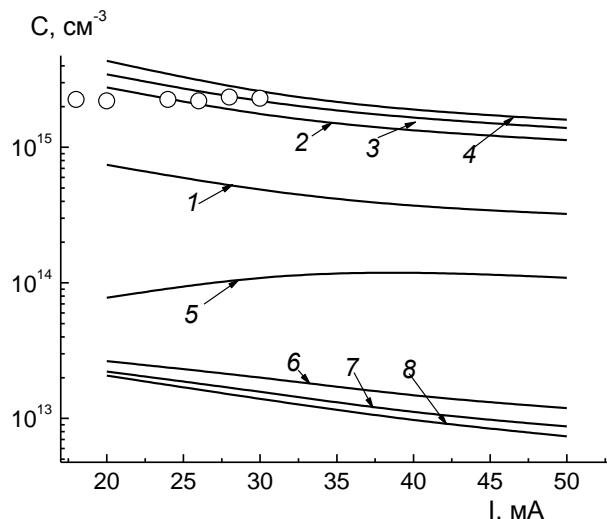


Fig. 16. The dependence of  $\bullet\text{OH}$  и  $\text{HO}_2\bullet$  radicals concentration on the discharge current. Water content is 1, 5 – 0.05%; 2, 6 – 2.3%; 3, 7 – 5%, 4, 8 – 10%, respectively.  $\bullet\text{OH}$  (1, 2, 3, 4),  $\text{HO}_2\bullet$  (5, 6, 7, 8). Points are experimental data of study [46]

Рис. 16. Зависимость концентрации радикалов  $\bullet\text{OH}$  и  $\text{HO}_2\bullet$  от тока разряда. Содержание паров воды 1, 5 – 0,05%; 2, 6 – 2,3%; 3, 7 – 5%, 4, 8 – 10% соответственно.  $\bullet\text{OH}$  (1, 2, 3, 4),  $\text{HO}_2\bullet$  (5, 6, 7, 8). Точки – экспериментальные данные работы [46]

[29, 46] in the same range of currents the concentration increases from  $1.3 \cdot 10^{15}$  up to  $1.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . The radial distribution of OH concentration was measured for air plasma for the discharge current of 13 mA in study [27]. The concentration at the discharge axis was  $\sim 1.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Therefore, averaged on discharge cross-section concentration is  $\sim 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Concentrations of all other particles were obtained by numerical modeling. The most reliable data for atmospheric pressure air plasma are presented in study [10] in the discharge current range of (20-40) mA. For Ar,  $N_2$  and  $O_2$  plasmas the similar results were obtained in the pressure range of (0.1-1) bar and at the discharge current of 40 mA [11-13]. These articles are the only ones, where the self-consistent approach was used for modeling. The Boltzmann equation for the electrons, equations of vibrational kinetics, equation of plasma conductivity, and equations of chemical kinetics including excited states were jointly solved. The reduced electric field strengths, gas and vibrational temperatures for  $N_2(C^3\Pi_u)$ , intensities of bands and lines were measured experimentally. Intensities of bands and lines and vibrational temperatures were used for determination of water content. For vibrational kinetics, the pumping of vibrational states (for air it were  $N_2$ ,  $O_2$ , NO,  $H_2O$ ) with electron impact as well as V-V and V-T single quantum exchange were taken into consideration. The rate constants of these processes were calculated by the generalized SSH theory without any approximations [48]. Some chem-

ical reactions were taken into account as well. For air the process list included 187 reactions with the participation of the excited and ground states for the following molecules and atoms: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, O, OH, HO<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> and the electrons.

Calculations showed that in plasma of such discharge the substantial amount of nitrogen oxides with the different oxidation level are formed (NO<sub>x</sub>~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, NO<sub>2</sub>~6·10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, N<sub>2</sub>O~2·10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>). Along with nitrogen oxide molecules the nitric acid (HNO<sub>3</sub>~10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>), nitrous acid (HNO<sub>2</sub>~4·10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>), and nitroxyl molecules (HNO<sub>x</sub>~6·10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>) are formed. The main oxygen-hydrogen containing particles were ·OH, HO<sub>2</sub> radicals (Fig. 16) and hydrogen

peroxide (~10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>). The interesting feature of this discharge is low concentration of ozone (<10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>) even in the case of oxygen plasma.

The concentrations of atomic oxygen O(<sup>3</sup>P) and O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) and O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) metastable states were ~10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>.

Therefore, the discharges of higher pressure with liquid cathode provide a wide set of active species possessing high redox properties.

#### Acknowledgements

This study was supported by the RFBR grant, project number 14-02-01113 A. Part of this work was supported by Ministry of Education and Science of the Russian Federation (the project N 4.1385.2014/K).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N 5. P. 053001.
- Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette L.Ph., Ferreira C.M. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. N 6. P. 063002.
- Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Ing. J.* 2014. V. 236. P. 348.
- Locke B.R., Mededovic Thagard S.M. Analysis and Review of Chemical Reactions and Transport Processes in Pulsed Electrical Discharge Plasma Formed Directly in Liquid Water. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. N 5. P. 875.
- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. Разложение органических соединений в водных растворах под действием электрических разрядов атмосферного давления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3-17.
- Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press. 2008. 978 p.
- Choi H.S., Shikova T.G., Titov V.A., Rybkin V.V. Surface oxidation of polyethylene using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode. *J. Colloid. Interface Sci.* 2006. V. 300. N 2. P. 640.
- Misra N.N. The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends Food Sci. Technol.* 2015. V. 45. N 2. P. 229.
- Mu R., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S. Remediation of pyrene-contaminated soil by active species generated from flat-plate dielectric barrier discharge. *Chem. Ing. J.* 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.106.
- Bobkova E., Smirnov S., Zalipaeva Yu., Rybkin V. Modeling Chemical Composition for an Atmospheric Pressure DC Discharge in Air with Water Cathode by 0-D model. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. N 4. P. 721.
- Shutov D., Smirnov S., Bobkova E., Rybkin V. Ionization Mechanism and Chemical Composition of an Argon DC Discharge with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 1. P. 107.

#### REFERENCES

- Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N 5. P. 053001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001.
- Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette L.Ph., Ferreira C.M. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. N 6. P. 063002. DOI: 10.1088/0963-0252/23/6/063002.
- Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Ing. J.* 2014. V. 236. P. 348. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.090.
- Locke B.R., Mededovic Thagard S.M. Analysis and Review of Chemical Reactions and Transport Processes in Pulsed Electrical Discharge Plasma Formed Directly in Liquid Water. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. N 5. P. 875.
- Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. Decomposition of organic substances in aqueous solutions under action of electric discharges of atmospheric pressure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 6. P. 3-17 (in Russian).
- Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press. 2008. 978 p.
- Choi H.S., Shikova T.G., Titov V.A., Rybkin V.V. Surface oxidation of polyethylene using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode. *J. Colloid. Interface Sci.* 2006. V. 300. N 2. P. 640.
- Misra N.N. The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends Food Sci. Technol.* 2015. V. 45. N 2. P. 229.
- Mu R., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S. Remediation of pyrene-contaminated soil by active species generated from flat-plate dielectric barrier discharge. *Chem. Ing. J.* 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.106.
- Bobkova E., Smirnov S., Zalipaeva Yu., Rybkin V. Modeling Chemical Composition for an Atmospheric Pressure DC Discharge in Air with Water Cathode by 0-D model. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. N 4. P. 721.
- Shutov D., Smirnov S., Bobkova E., Rybkin V. Ionization Mechanism and Chemical Composition of an Argon DC Discharge with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.*

12. Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V. Physical Parameters and Chemical Composition of a Nitrogen DC Discharge with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 4. P. 639.
13. Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V. Chemical Composition, Physical Properties and Populating Mechanism of Some O(I) States for a DC Discharge in Oxygen with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 2. P. 415.
14. Li L., Nikiforov A., Xiong Q., Lu X., Taghizadeh L., Leys C. Measurement of OH radicals at state X 2Π in an atmospheric-pressure micro-flow dc plasma with liquid electrodes in He, Ar and N<sub>2</sub> by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. N 12. P. 125201.
15. Bruggeman P., Liu J.J., Degroote J., Kong M.G., Vierendeels J., Leys C. DC excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. N 7. P. 215201.
16. Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.S. Characteristics of atmospheric pressure glow discharge with aqueous electrolyte cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2005. V. 25. N 5. P. 503.
17. Cserfalvi T., Mezei P. Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. N 7-8. P. 813.
18. Gaisin A.R., Son E.E. Vapor air discharges between electrolytic cathode and metal anode at atmospheric pressure. *High Temperature.* 2005. V. 43. N 1. P. 1.
19. Bruggeman P., Rubezl E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C. Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008. V. 17. N 2. P. 025012.
20. Бобкова Е.С., Шикова Т.Г., Гриневич В.И., Рыбкин В.В. Анализ механизма образования пероксида водорода в разряде постоянного тока атмосферного давления с электролитным катодом. *Химия высоких энергий.* 2012. Т. 46. № 1. С. 60.
21. Verreysken T., Schram D.C., Leys C., Bruggeman P. Spectroscopic study of an atmospheric dc glow discharge with a water electrode in atomic and molecular gases. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2010. V. 19. N 4. P. 045004.
22. Mezei P., Cserfalvi T. The investigation of an abnormal electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. N 12. P. 2534.
23. Lu X.P., Laroussi M. Atmospheric pressure glow discharge in air using a water electrode. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. P. 272.
24. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.S. Experimental and theoretical studies on the characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. N 6. P. 543.
25. Коновалов А.С., Голубев С.Н., Иванов А.Н., Шутов Д.А., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Электрофизические параметры тлеющего разряда с жидким электродом в атмосфере воздуха при пониженном давлении. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 55.
26. Jamrőz P., Zyrnicki W. Spectroscopic Characterization of Miniaturized Atmospheric-Pressure dc Glow Discharge Generated in Contact with Flowing Small Size Liquid Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V. 31. N 5. P. 681.
12. Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V. Physical Parameters and Chemical Composition of a Nitrogen DC Discharge with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 1. P. 107. DOI: 10.1007/s11090-014-9596-3.
13. Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V. Chemical Composition, Physical Properties and Populating Mechanism of Some O(I) States for a DC Discharge in Oxygen with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 4. P. 639. DOI: 10.1007/s11090-015-9626-9.
14. Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V. Chemical Composition, Physical Properties and Populating Mechanism of Some O(I) States for a DC Discharge in Oxygen with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 2. P. 415.
15. Li L., Nikiforov A., Xiong Q., Lu X., Taghizadeh L., Leys C. Measurement of OH radicals at state X 2Π in an atmospheric-pressure micro-flow dc plasma with liquid electrodes in He, Ar and N<sub>2</sub> by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. N 12. P. 125201.
16. Bruggeman P., Liu J.J., Degroote J., Kong M.G., Vierendeels J., Leys C. DC excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. N 7. P. 215201.
17. Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.S. Characteristics of atmospheric pressure glow discharge with aqueous electrolyte cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2005. V. 25. N 5. P. 503.
18. Cserfalvi T., Mezei P. Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. N 7-8. P. 813.
19. Gaisin A.R., Son E.E. Vapor air discharges between electrolytic cathode and metal anode at atmospheric pressure. *High Temperature.* 2005. V. 43. N 1. P. 1.
20. Bruggeman P., Rubezl E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C. Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008. V. 17. N 2. P. 025012.
21. Bobkova E.S., Shikova T.G., Grinevich V.I., Rybkin V.V. Mechanism of hydrogen peroxide formation in electrolytic-cathode atmospheric-pressure direct-current discharge. *High Energy Chemistry.* 2012. V. 46. N 1. P. 56.
22. Verreysken T., Schram D.C., Leys C., Bruggeman P. Spectroscopic study of an atmospheric dc glow discharge with a water electrode in atomic and molecular gases. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2010. V. 19. N 4. P. 045004.
23. Mezei P., Cserfalvi T. The investigation of an abnormal electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. N 12. P. 2534.
24. Lu X.P., Laroussi M. Atmospheric pressure glow discharge in air using a water electrode. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. P. 272.
25. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.S. Experimental and theoretical studies on the characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. N 6. P. 543.
26. Konovalov A.S., Golubev S.N., Ivanov A.N., Shutov D.A., Smirnov S.A., Rybkin V.V. Electro-physical parameters of glow discharge with liquid electrode in air medium at lower pressure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 12. P. 55 (in Russian).
26. Jamrőz P., Zyrnicki W. Spectroscopic Characterization of Miniaturized Atmospheric-Pressure dc Glow Discharge Generated in Contact with Flowing Small Size Liquid Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V. 31. N 5. P. 681.

27. Xiong Q., Yang Z., Bruggeman P.J. Absolute OH density measurements in an atmospheric pressure dc glow discharge in air with water electrode by broadband UV absorption spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. N 9. P. 424008. DOI: 10.1088/0022-3727/48/42/424008.
28. Webb M.R., Andrade F.J., Gamez G., McCrindle R., Hieftje G.H. Spectroscopic characterization of ion and electron populations in a solution-cathode glow discharge. *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. N 11. P. 1218.
29. Nikiforov A., Xiong Q., Britun N., Snyders R., Lu X.P., Leys C. Absolute Concentration of OH Radicals in Atmospheric Pressure Glow Discharges with a Liquid Electrode Measured by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Appl. Phys. Express.* 2011. V. 4. N 2. P. 026102.
30. Bruggeman P., Schram D., Gonzalez M.A., Rego R., Kong M.G., Leys C. Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2009. V. 18. N 2. P. 025017.
31. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. Характеристики электронов и колебательных распределений молекул в разряде постоянного тока атмосферного давления в воздухе с жидким катодом. *Теплофизика высоких температур.* 2010. Т. 48. № 4. С. 498.
32. Гинзбург В.Л., Гуревич А.В. Нелинейные явления в плазме, находящейся в переменном электромагнитном поле. УФН. 1960. Т. LXX. № 2. С. 201.
33. Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В. Кинетические характеристики и сечения взаимодействия электронов с молекулами воды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 3.
34. Бобкова Е.С., Рыбкин В.В. Оценка параметров электронов в диэлектрическом барьере разряда атмосферного давления с жидким электродом. *Теплофизика Высоких Температур.* 2013. Т. 51. № 6. С. 825.
35. Коновалов А.С., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Влияние молекул воды на параметры электронов в неравновесной плазме воздуха. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 44.
36. Barinov Y.A., Skol'nik S.M. Probe measurements in a discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure. *Tech. Phys.* 2002. V. 47. N 3. P. 313.
37. Chen Q., Sato K., Takemura Y., Shirai H. Physico-chemistry of the plasma-electrolyte solution interface. *Thin Solid Films.* 2008. V. V. 516. N 19. P. 6688.
38. Mezei P., Cserfalvy T., Janossy M. The gas temperature in the cathode surface - dark space boundary layer of an electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998. V. 31. N 4. L. 14.
39. Nikiforov A.Yu., Leys Ch., Gonzalez M.A., Walsh J.L. Electron density measurement in atmospheric pressure plasma jets: Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. N 3. P. 034001.
40. Баринов Ю.А., Школьник С.М. Зондовые измерения в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении. *Журн. техн. физики.* 2002. Т. 72. № 3. С. 31.
41. Gigososa M.A., Gonzaez M.A., Cardenoso V. Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics. *Spectrochim Acta B.* 2003. V. 58. N 8. P. 1489.
42. Mezei P., Cserfalvi T., Csillag L. The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. N 16. P. 2804. DOI: 10.1088/0022-3727/38/16/010.
27. Xiong Q., Yang Z., Bruggeman P.J. Absolute OH density measurements in an atmospheric pressure dc glow discharge in air with water electrode by broadband UV absorption spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. N 9. P. 424008. DOI: 10.1088/0022-3727/48/42/424008.
28. Webb M.R., Andrade F.J., Gamez G., McCrindle R., Hieftje G.H. Spectroscopic characterization of ion and electron populations in a solution-cathode glow discharge. *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. N 11. P. 1218.
29. Nikiforov A., Xiong Q., Britun N., Snyders R., Lu X.P., Leys C. Absolute Concentration of OH Radicals in Atmospheric Pressure Glow Discharges with a Liquid Electrode Measured by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Appl. Phys. Express.* 2011. V. 4. N 2. P. 026102.
30. Bruggeman P., Schram D., Gonzalez M.A., Rego R., Kong M.G., Leys C. Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2009. V. 18. N 2. P. 025017.
31. Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. The characteristics of electrons and vibrational distributions of molecules in an atmospheric-pressure liquid-cathode DC discharge in air. *High Temperature.* 2010. V. 48. N 4. P. 476.
32. Ginzburg V.L., Gurevich A.V. Non-linear phenomena in a plasma in alternative electro-magnetic field. *UFN.* 1960. V. LXX. N 2. P. 201 (in Russian).
33. Rybkin V.V., Titov V.A., Kholodkov I.V. Kinetic parameters and cross-sections of interaction of electrons with water molecules. *Izv Vyssh Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol.* 2008. V. 51. N 3. P. 3 (in Russian).
34. Bobkova E.S., Rybkin V.V. Estimation of electron parameters in the dielectric barrier discharge with a liquid electrode at atmospheric pressure. *High Temperature.* 2013. V. 51. N 6. P. 747.
35. Konovalov A.S., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Influence of water molecules on electron parameters in non-equilibrium air plasma. *Izv Vyssh Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol.* 2013. V. 56. N 11. P. 44 (in Russian).
36. Barinov Y.A., Skol'nik S.M. Probe measurements in a discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure. *Tech. Phys.* 2002. V. 47. N 3. P. 313.
37. Chen Q., Sato K., Takemura Y., Shirai H. Physico-chemistry of the plasma-electrolyte solution interface. *Thin Solid Films.* 2008. V. V. 516. N 19. P. 6688.
38. Mezei P., Cserfalvy T., Janossy M. The gas temperature in the cathode surface - dark space boundary layer of an electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998. V. 31. N 4. L. 14.
39. Nikiforov A.Yu., Leys Ch., Gonzalez M.A., Walsh J.L. Electron density measurement in atmospheric pressure plasma jets: Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. N 3. P. 034001.
40. Barinov Yu.A., Shkol'nik S.M. *Zhurn. Tekh. Fiziki.* 2002. V. 72. N 3. P. 31 (in Russian).
41. Gigososa M.A., Gonzaez M.A., Cardenoso V. Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics. *Spectrochim Acta B.* 2003. V. 58. N 8. P. 1489. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00097-1.
42. Mezei P., Cserfalvi T., Csillag L. The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. N 16. P. 2804. DOI: 10.1088/0022-3727/38/16/010.

43. **Максимов А.И., Титов В.А., Хлюстова А.В.** Излучение тлеющего разряда с электролитным катодом и процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в плазму. *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. № 3. С. 227.
44. **Cserfalvi T., Mezei P., Apai P.** Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1993. N 26. P. 2184.
45. **Mezei P., Cserfalvi T., Kim H.J., Mohammad A., Mottaleb M.A.** The influence of chlorine on the intensity of metal atomic lines emitted by an electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *Analyst*. 2001. V. 126. N 5. P. 712.
46. **Nikiforov A.** Measurement of OH radicals density in plasma of DC discharge above electrolyte by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. Proceedings of the VI International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry. Russia. Ivanovo, 3-9 Sept. 2011. Ivanovo: ISUCT. 2011. P. 318.
47. **Mezei P., Cserfalvi T.** A Critical Review of Published Data on the Gas Temperature and the Electron Density in the Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges. *Sensors*. 2012. V. 12. N 5. P. 6576.
48. **Bobkova E.S., Rybkin V.V.** Analysis of Applicability of Translational Factor Approximations to Calculation of Vibrational Exchange Rate Constants in the N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> System under Low Pressure Discharge Conditions. *High Energy Chemistry*. 2016. V. 50. N 2. P. 139.
43. **Maksimov A.I., Titov V.A., Khlyustova A.V.** Electrolyte-as-Cathode Glow Discharge Emission and the Processes of Solution-to-Plasma Transport of Neutral and Charged Species. *High Energy Chemistry*. 2004. V. 38. N 3. P. 196.
44. **Cserfalvi T., Mezei P., Apai P.** Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1993. N 26. P. 2184.
45. **Mezei P., Cserfalvi T., Kim H.J., Mohammad A., Mottaleb M.A.** *Analyst*. 2001. V. 126. N 5. P. 712. DOI: 10.1039/b010057i.
46. **Nikiforov A.** Measurement of OH radicals density in plasma of DC discharge above electrolyte by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. Proceedings of the VI International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry. Russia. Ivanovo, 3-9 Sept. 2011. Ivanovo: ISUCT. 2011. P. 318.
47. **Mezei P., Cserfalli T.** A Critical Review of Published Data on the Gas Temperature and the Electron Density in the Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges. *Sensors*. 2012. V. 12. N 5. P. 6576.
48. **Bobkova E.S., Rybkin V.V.** Analysis of Applicability of Translational Factor Approximations to Calculation of Vibrational Exchange Rate Constants in the N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> System under Low Pressure Discharge Conditions. *High Energy Chemistry*. 2016. V. 50. N 2. P. 139.

Поступила в редакцию 23.09.2016  
Принята к опубликованию 18.11.2016

Received 23.09.2016  
Accepted 18.11.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165912.5480

**Для цитирования:**

Диен Тхи Тху Хыонг, Фам Тхи Тху Хен, Ле Минь Кам, Нгуен Тхи Тху Ха, Нгуен Нгок Ха. Теоретическое исследование реакции гидрогенизацииmonoоксида углерода в метанол на поверхности CO (111). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 17–21.

**For citation:**

Dien Thi Thu Huong, Pham Thi Thu Hien, Le Minh Cam, Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha. Theoretical study on hydrogenation of carbon monoxide to methanol on CO (111) surface. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 17–21.

УДК 544.431.24

**Диен Тхи Тху Хыонг, Фам Тхи Тху Хен, Ле Минь Кам, Нгуен Тхи Тху Ха, Нгуен Нгок Ха**

Диен Тхи Тху Хыонг, Ле Минь Кам, Нгуен Тхи Тху Ха, Нгуен Нгок Ха (✉)

Кафедра теоретической и физической химии, Химический Факультет, Ханой Государственный Педагогический Университет, 136 Суан Тху, Кай Зьау, Ханой, Вьетнам.

E-mail: huonglvtnb2@gmail.com, camlm@hnue.edu.vn, ha\_nguyen\_ivanova@mail.ru, hann@hnue.edu.vn (✉)

Фам Тхи Тху Хиен

Факультет естественной науки, Винь Фук Колледж, Чунг Ньи, Фук Иен, Винь Фук, Вьетнам.

Email: Hienpttvp@gmail.com

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МОНООКСИДА  
УГЛЕРОДА В МЕТАНОЛ НА ПОВЕРХНОСТИ CO (111)**

*Исследование реакции гидрогенизации monoоксида углерода (CO) в метанол проведено с использованием теории функционала плотности и CI-NEB метода. Полученные результаты показывают, что monoоксид углерод и водород легко адсорбируются на поверхности катализатора. Процессы адсорбции не проходят через переходные состояния. Предположен многостадийный механизм превращения CO в метанол. Рассчитаны значения энергии активации всех стадий.*

**Ключевые слова:** гидрогенизация, monoоксид углерод, метанол, адсорбция, механизм, теория функционала плотности, CI-NEB.

**Dien Thi Thu Huong, Pham Thi Thu Hien, Le Minh Cam, Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha**

Dien Thi Thu Huong, Le Minh Cam, Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha (✉)

Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy Str., Cau Giay Dist., Ha Noi, Viet Nam

E-mail: huonglvtnb2@gmail.com, camlm@hnue.edu.vn, ha\_nguyen\_ivanova@mail.ru, hann@hnue.edu.vn (✉)

Pham Thi Thu Hien

Faculty of Science, Vinh Phuc College, Trung Nhi, Phuc Yen, Vinh Phuc, Viet Nam

Email: hienpttv@gmail.com

**THEORETICAL STUDY ON HYDROGENATION OF CARBON MONOXIDE TO METHANOL  
ON CO (111) SURFACE**

*The hydrogenation reaction of carbon monoxide (CO) to methanol (CH<sub>3</sub>OH) on the Co (111) surface was investigated using density functional theory and a climbing image nudged elastic bond (CI-NEB) method. The results obtained indicate that carbon monoxide and hydrogen are easily adsorbed on the catalyst surface. The results also showed that the process of adsorbing CO and H<sub>2</sub> does not involve a transition state. A possible reaction pathway for the transformation of CO to CH<sub>3</sub>OH was proposed. The activation energies of each step were also calculated.*

**Key words:** hydrogenation, carbon monoxide, methanol, adsorption, mechanism, density functional theory, climbing image nudge elastic bond

**INTRODUCTION**

Catalytic conversion of syngas (CO + H<sub>2</sub>) to liquid fuels is an important process addressing the energy and environmental issues of great interest. Previous studies have shown that metal catalysts such as cobalt, copper, iron and ruthenium are the most suitable for CO hydrogenation [1-3]. Cobalt is the catalyst which is used in industrial applications due to activity and cost. Although a number of theoretical and experimental works on the conversion of syngas on cobalt-based catalysts have been carried out, the study of mechanism of interaction between gaseous molecules with metal is quite rare.

The purpose of this work is to study the reaction mechanism of hydrogenation of carbon monoxide to methanol on the most common and stable surface of cobalt – Co(III).

**MODELS AND COMPUTATIONAL METHODS**

Based on the XRD analysis, Co(111) surface was chosen due to its stability and activity. The geometry optimization of structures Co(111) as well as H<sub>2</sub> and CO molecules were carried out using density functional theory in the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) gradient-corrected functional [4]. The

double zeta basis plus polarization orbitals (DZP) is used for valence electrons, while core electrons are ‘frozen’ in their atomic state by using norm-conserving pseudo-potentials (NCP) in its fully nonlocal form [5]. The Brillouin-zone sampling is restricted to the  $\Gamma$ -point. All equilibrium structures are performed using Quasi Newton algorithm and the forces acting on the dynamic atoms all are smaller than 0.05 eV/Å.

In all calculations, the Co(III) surface and the isolated gas molecules CO and H<sub>2</sub> were firstly optimized to minimize their total energies. Each of these individual molecules was kept at different adsorption sites and the adsorption configurations were optimized to get the lowest energy stable structure.

The adsorption energy ( $E_{ads}$ ) was defined as:

$$E_{ads} = E_{adsorbate-substrate} - (E_{adsorbate} + E_{substrate}) \quad (1)$$

The adsorption energy is an important parameter to evaluate the spontaneity of the process.

To study the activation step of the adsorption process, a Climbing Image nudge Elastic Bond (CI-NEB) method was performed to determine the transition state (TS) [6]. The total number of pixels along the reaction pathway (to be optimal until convergence) was seven. The DFT calculations and CI-NEB methods were implemented in SIESTA code [7].

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### *The adsorption of carbon monoxide and hydrogen on the Co(111) surface*

For the adsorption of hydrogen on the Co(III) surface we considered six possible adsorption configurations (H2-1 – H2-6), which are shown in Fig. 1. In the

Fig. 2 we also present the selected adsorption configurations of CO on the catalyst surface (CO-1–CO-6).

The calculated adsorption energies related to each orientation possibility of hydrogen and carbon monoxide were presented in Table 1 and Table 2, respectively.

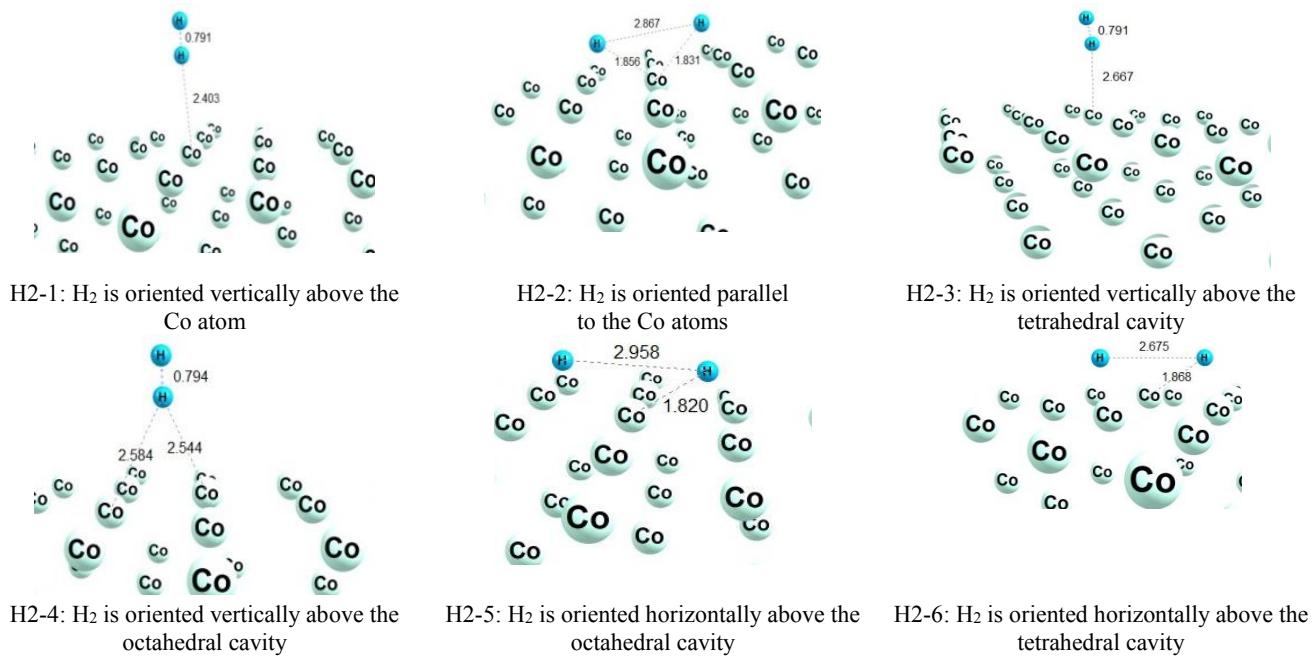


Fig. 1. The possible adsorption configurations of hydrogen on the Co(III) surface  
Рис. 1. Возможные адсорбционные положения водорода на поверхности Co(III)

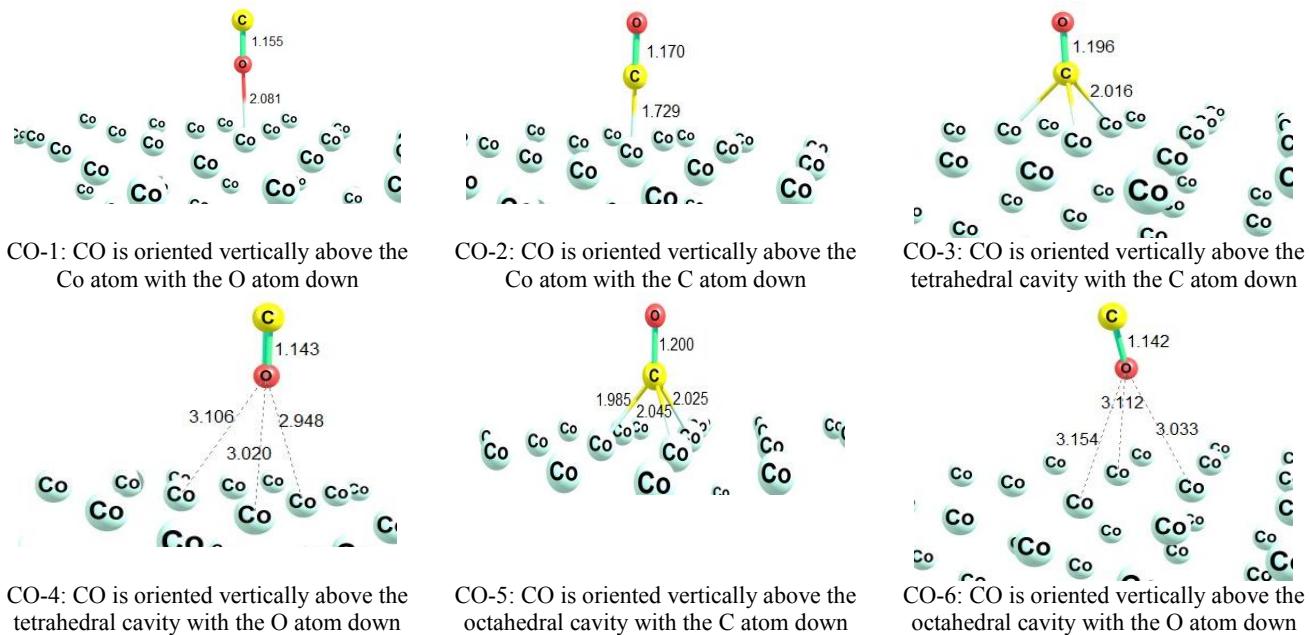


Fig. 2. The possible adsorption configurations of carbon monoxide on the Co(111) surface  
Рис. 2. Возможные адсорбционные положения монооксида углерода на поверхности Co(111)

**Table 1**

**The calculated adsorption energy of H<sub>2</sub> on Co (111) at DFT-GGA/PBE level**

**Таблица 1. Расчётные значения энергии адсорбции H<sub>2</sub> на Co (111) по DFT-GGA/PBE методу**

Configuration	E <sub>ads</sub> (eV)
H2-1	-1.052
H2-2	-2.421
H2-3	-0.285
H2-4	-0.582
H2-5	-2.920
H2-6	-2.389

**Table 2**

**The calculated adsorption energy of CO on Co (111) at DFT-GGA/PBE level**

**Таблица 2. Расчётные значения энергии адсорбции CO на Co (111) по DFT-GGA/PBE методу**

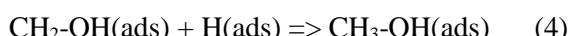
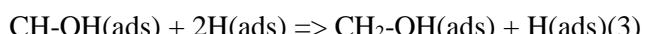
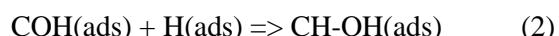
Configuration	E <sub>ads</sub> (eV)
CO-1	-0.639
CO-2	-3.167
CO-3	-3.324
CO-4	-0.533
CO-5	-3.279
CO-6	-0.626

Based on the obtained data we can suggest that the H2-5 and the CO-3 are the most thermodynamically favorable adsorption configurations of H<sub>2</sub> and CO, respectively, due to the most negative values of E<sub>ads</sub> as compared to that of the other configurations. The results also showed that the adsorptions of hydrogen and carbon monoxide are of chemical nature. Hydrogen was dissociated on the catalyst surface. The bond length between hydrogen atoms was sharply increased from 0.774 Å (for the isolated gas molecule) to 2.958 Å (for the adsorbed molecule – H2-5 configuration). Similarly for the adsorption of CO on the Co (111) structure. CO molecule was strongly bonded with the Co active site via C atom. The C-O bond length was significantly changed from 1.140 Å to 1.196 Å.

When placing CO or H<sub>2</sub> on Co surface from a far distance (about 5 Å), each gas molecule were still absorbed by Co. Consequently, the adsorption process of two gases does not involve the transition state. Thus, our study has shown that CO and H<sub>2</sub> chemically easily adsorbed on the Co (111) surface.

#### Conversion of carbon monoxide to methanol

According to the data presented in Tabl. 1 and 2, the adsorption energy of the most favorable adsorption configuration of Cobalt-CO (CO-3) is relatively lower as compared to that of the hydrogen. Therefore, we assume single possible pathway of methanol formation on the Co (111) as follows:



To study the mechanism of transformation of CO to methanol on Co (111) catalyst, a climbing image nudged elastic bond (CI-NEB) method was performed to determine the transition state (TS). The initial and the final configurations as well as the transition state in each reaction step are presented in Fig. 3-6. It is assumed that the energy of the initial configurations is equal to zero. The relative energies of the seven configurations that occur in one step are also presented.

The calculated data have shown that all of steps are endothermic. The first step has the highest activation energy ( $E_a = 3,212 \text{ eV} = 309,91 \text{ kJ/mol}$ ). This activation energy can be provided by heat. Thus, the proposed mechanism is relatively feasible.

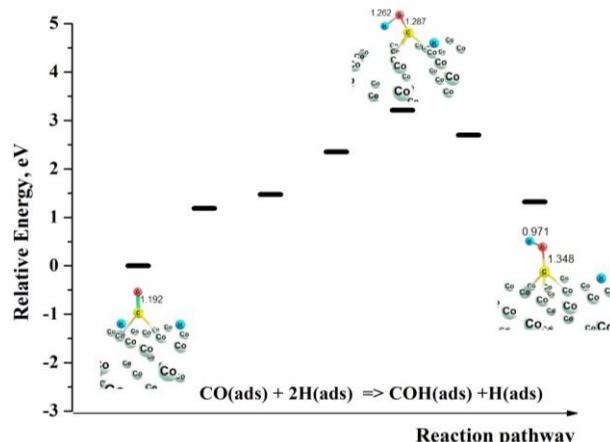


Fig. 3. Reaction pathway:  $\text{CO(ads)} + 2\text{H(ads)} \Rightarrow \text{COH(ads)} + \text{H(ads)}$

Рис. 3. Ход реакции:  $\text{CO(ads)} + 2\text{H(ads)} \Rightarrow \text{COH(ads)} + \text{H(ads)}$

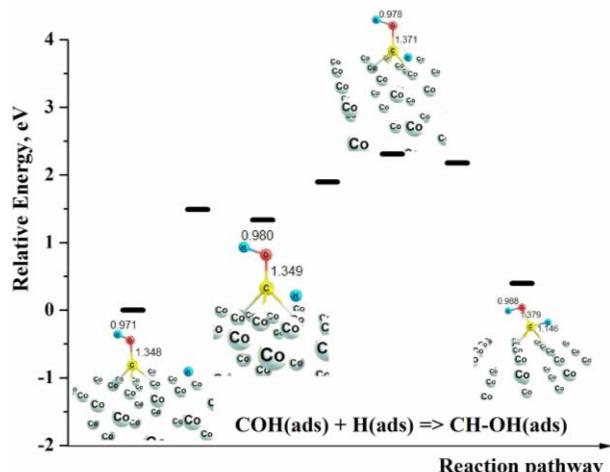


Fig. 4. Reaction pathway:  $\text{COH(ads)} + \text{H(ads)} \Rightarrow \text{CH-OH(ads)}$

Рис. 4. Ход реакции:  $\text{COH(ads)} + \text{H(ads)} \Rightarrow \text{CH-OH(ads)}$

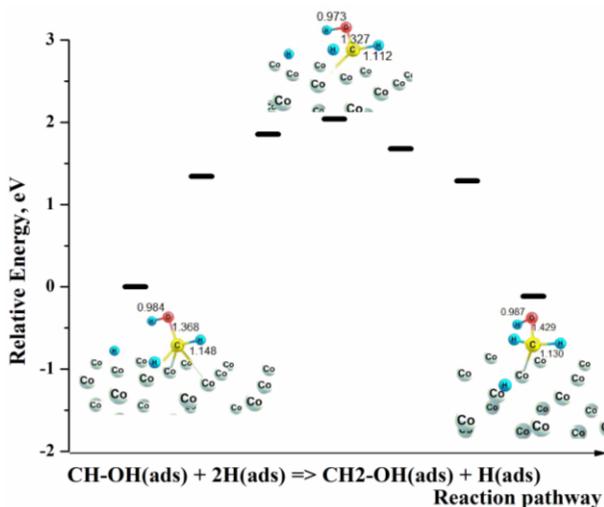


Fig. 5. Reaction pathway:  $\text{CH-OH(ads)} + 2\text{H(ads)} \Rightarrow \text{CH}_2\text{-OH(ads)} + \text{H(ads)}$

Рис. 5. Ход реакции:  $\text{CH-OH(ads)} + 2\text{H(ads)} \Rightarrow \text{CH}_2\text{-OH(ads)} + \text{H(ads)}$

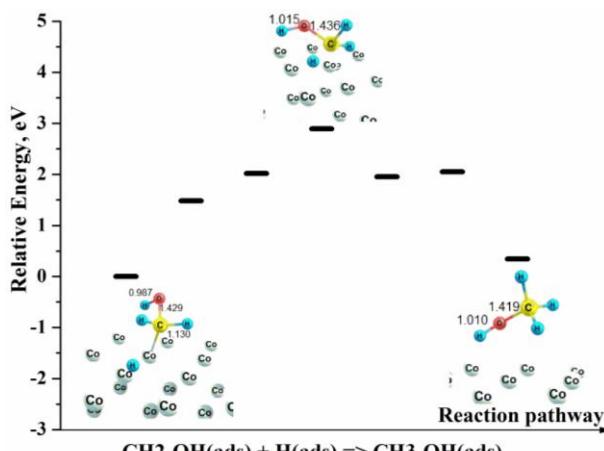


Fig. 6. Reaction pathway:  $\text{CH}_2\text{-OH(ads)} + \text{H(ads)} \Rightarrow \text{CH}_3\text{-OH(ads)}$

Рис. 6. Ход реакции:  $\text{CH}_2\text{-OH(ads)} + \text{H(ads)} \Rightarrow \text{CH}_3\text{-OH(ads)}$

**Table 3**  
The calculated activation energies ( $E_a$ ) of steps 1-4 that occur during the hydrogenation of CO to methanol on the Co (111) surface

**Таблица 3.** Расчетные значения энергии активации стадии 1-4 в ходе реакции гидрогенизации СО в метанол на поверхности Co (111)

Stage	$E_a$ (eV)
1	3.212
2	2.310
3	2.040
4	2.447

The activation energies of each step are shown in Table 3.

## CONCLUSION

In this work, we have performed a theoretical study of the hydrogenation of CO on the Co (111) surface. The theoretical methods employed for this task included density-functional theory (DFT) and a CI-NEB method. The results showed that CO and H<sub>2</sub> are chemically easily absorbed on the Co (111). The adsorption processes do not involve a transition state, regardless of the catalytic system considered. We also proposed a mechanism of hydrogenation of CO to methanol that was shown to be feasible due to the relative low activation energy.

## Acknowledgments

This work was supported by the Vietnam Ministry of Education and Training, project number B2015-17-69.

## REFERENCES

### ЛИТЕРАТУРА

- Subramani V, Gangwal S.K. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. *Energy Fuels*. 2008. V. 22. N 2. P. 814–839. DOI: 10.1021/ef700411x.
- Rösler S., Obenauf J., Kempe R. A Highly Active and Easily Accessible Cobalt Catalyst for Selective Hydrogenation of C=O Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. N 25. P. 7998–8001. DOI: 10.1021/jacs.5b04349.
- Hovi J.P., Lahtinen J., Liu Z.S., Nieminen R.M. Monte Carlo study of CO hydrogenation on cobalt model catalysts. *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 7674–7682. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.469019>.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 43. P. 1494–1497. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 9901–9904. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1329672>.
- Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 2745–2779. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302.

Поступила в редакцию 29.08.2016  
Принята к опубликованию 10.11.2016

Received 29.08.2016  
Accepted 10.11.2016

**Для цитирования:**

Шефер Л., Ищенко А.А., Жабанов Ю.А., Отлётов А.А., Гиричев Г.В. Динамика фотодиссоциации неупорядоченных молекулярных ансамблей по данным метода дифракции электронов с временным разрешением. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 22–31.

**For citation:**

Schafer L., Ischenko A.A., Zhabanov Yu.A., Otyotov A.A., Girichev G.V. Photodissociation dynamics of randomly oriented molecular ensembles by time-resolved electron diffraction. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 22–31.

УДК: 544.13

**Л. Шефер, А.А. Ищенко, Ю.А. Жабанов, А.А. Отлётов, Г.В. Гиричев**

Лотар Шефер

Кафедра Химии и Биохимии, Университет штат Арканзас, Фейетвилл, США

E-mail: schafer@uark.edu

Анатолий Александрович Ищенко (✉)

Кафедра аналитической химии Института тонких химических технологий Московского технологического университета, проспект Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: aischenko@yasenevo.ru (✉)

Юрий Александрович Жабанов, Арсений Андреевич Отлётов, Георгий Васильевич Гиричев

Кафедра физики Ивановского государственного химико-технологического университета, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: zhabanov@gmail.ru, otyotov@isuct.ru, girichev@isuct.ru

## ДИНАМИКА ФОТОДИССОЦИАЦИИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

*Введение времени в дифракционные методы и разработка основополагающих принципов их анализа открывает новую методологию для изучения переходных состояний центров реакции и короткоживущих промежуточных соединений в газообразных и конденсированных средах. В данной статье мы предлагаем основные элементы теории, которые могут быть использованы при анализе данных, полученных методом TRED для хаотически ориентированных лазеро-возбужденных молекул. Разработанная теория применима к процессам фотодиссоциации свободных молекул. Теория иллюстрируется моделированием фотогенерированной диссоциации молекул ICN. На основе модельных расчетов, представленных в этой статье, мы приходим к выводу, что методом TRED возможно исследование когерентной динамики процессов фотодиссоциации. Зависящие от времени данные метода TRED позволяют наблюдать динамику фотодиссоциации при реалистичном значении временного разрешения метода, составляющего 300 фс, что достигается в ряде экспериментальных установок метода TRED.*

**Ключевые слова:** дифракция электронов с временным разрешением, переходные состояния реакционных центров, процессы фотодиссоциации, когерентная динамика фотодиссоциации

**L. Schafer, A.A. Ischenko, Yu.A. Zhabanov, A.A. Otlyotov, G.V. Girichev**

Lothar Schafer

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas, Fayetteville, AR, USA  
E-mail: schafer@uark.edu

Anatoly A. Ischenko (✉)

Department of Analytical Chemistry, Moscow University of Technology, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571, Russia  
E-mail: aischenko@yasenevo.ru (✉)

Yury A. Zhabanov, Arseniy A. Otlyotov, Georgiy V. Girichev

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: zhabanov@gmail.ru, otlyotov@isuct.ru, girichev@isuct.ru

## **PHOTODISSOCIATION DYNAMICS OF RANDOMLY ORIENTED MOLECULAR ENSEMBLES BY TIME-RESOLVED ELECTRON DIFFRACTION**

*The introduction of time in diffraction methods and the development of foundational principles of their analysis opens up new methodologies to study transient states of the reaction centers, and short-lived intermediate compounds in gaseous and condensed media. In the current article, we propose the basic elements of the theory that can be employed in analyses of TRED data recorded from randomly oriented laser-excited molecules. The formalism is applicable to photodissociative processes and to nuclear dynamics studies of photodissociation phenomena. The theory was illustrated by modeling the diffraction intensities of photogenerated dissociation of ICN molecules. Based on model calculations presented in this article we conclude that, by TRED method, time-dependent coherent dissociation dynamics can in principle be resolved at a realistic time scale that significantly shorter than the electron pulse duration of 300 fs, which is achieved at present in a number of TRED experiments.*

**Key words:** time-resolved electron diffraction, transient states of the reaction centers, photodissociative processes, coherent dissociation dynamics

### **INTRODUCTION**

In the beginning of 1980's, the diffraction paradigm was formulated: implementing electron diffraction with time resolution adds a temporal coordinate to the determination of molecular structures [1-4]. Time-resolved electron diffraction (TRED) rested on the concept of flash photolysis originally proposed by Norrish and Porter in 1949 [5]. Advances in the generation of X-ray pulses have made possible the closely related time-resolved X-ray diffraction (TRXD) [6]. In both methods, short laser pulses create the transient structures and induce chemical dynamics that are subsequently imaged by diffraction at specific points in time.

TRED and TRXD as methods for structural and dynamic studies of fundamental properties differ from traditional diffraction methods in both the experimental implementation and in the theoretical approaches used to interpret the diffraction data [7, 8]. The transition to the picosecond and femtosecond temporal scales raises numerous important issues related to the accuracy of the dynamic parameters of the systems studied by analyzing time-dependent scattering intensities. There is a particularly pronounced need of corresponding theoretical basis for the processing of the diffraction data and the results of spectral investigations of the coherent dynamics of molecules in the field of intense ultrashort laser radiation. Such a unified and integrated approach can be formu-

lated using the adiabatic potential energy surfaces (APES) of the ground and excited states of the molecular systems under study [9-11].

To understand the dynamic features of molecular systems within the complex landscapes of APES it is necessary to explore them in the associated 4D space-time continuum. The introduction of time in diffraction methods and the development of foundational principles of their analysis opens up new methodologies to study transient states of the reaction centers, and short-lived intermediate compounds in gaseous and condensed media.

The use of pico- or femtosecond bunches of electrons as probes, synchronized with the pulses of the exciting ultrashort laser radiation, and led to the development of ultrafast electron crystallography and nanocrystallographic techniques [12], of dynamic transmission electron microscopy [13-17] and of molecular quantum state tomography [18]. One of the promising applications, developed by the electron diffraction methods, is their use for the characterization and the “visualization” of processes, occurring in the photo-excitation of free molecules and biological objects for the analysis of different surfaces, thin films, and nanostructures (see the recent review articles [19-29]. The combination of state-of-the-art optical techniques and diffraction methods, using different physical principles but complementing each other, opens up new possibilities for structural research at ultrashort time sequences. It provides the required integration of the triad “Structure-Dynamics-Function” in chemistry, biology, and materials science [15, 16, 23].

In the current article, we propose the basic elements of the theory that can be employed in analyses of TRED data recorded from randomly oriented laser-excited molecules. The formalism is applicable to dissociative processes and to nuclear dynamics studies of dissociation phenomena. The theory will be illustrated by modeling the diffraction intensities of photogenerated dissociation of ICN molecules. The results will be compared with our previous modeling studies of randomly oriented molecular ensembles.

### 1. Theory: basic assumptions and approximations

A plane wave electron that is *elastically* scattered by an atom emerges as a spherical wave with an amplitude given by [30]:

$$\Psi(R, \theta) = \{\exp(iR)/R\}f(\theta), \quad (1)$$

where  $R$  is the distance between the scattering center and the detector plane and the absolute value of the wave vector  $k$  is given by  $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  with  $\lambda$  the wavelength of the electron. For an isolated atom, the

atomic electron scattering amplitude  $f(\theta)$  determines the amplitude of the electron beam scattered into the angle  $\theta$  (Fig. 1).

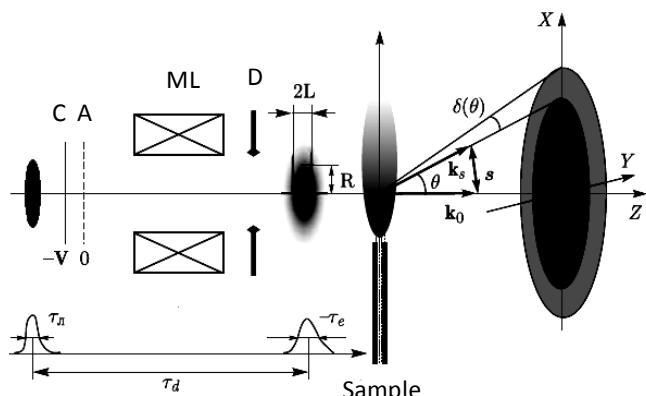


Fig. 1. Scheme of the TRED for random oriented molecules and determination of the coordinates of the scattered electron.  $\theta$  - the scattering angle,  $\delta(\theta)$  – a correction to the scattering angle caused by Coulomb repulsion in the electron bunch;  $k_0$  and  $k_s$  - wave vectors of the incident and scattered electrons, respectively;  $s$  - momentum transfer vector in the laboratory frame XYZ. C - cathode, A - anode, ML - Magnetic Lenses, D - Diaphragm;  $\tau_L$  - the duration of the laser pulse,  $\tau_e$  - electron pulse duration;  $l$  - axis of the electron bunch in the direction of its motion,  $R$  - axis of the electron bunch in the transverse direction;  $\tau_d$  - the time delay between the excitation laser pulse and diagnosing electronic pulse  
Рис. 1. Схема TRED эксперимента для произвольно ориентированных молекул и определение координат рассеяния электронов.  $\theta$  – угол рассеяния,  $\delta(\theta)$  – поправка к углу рассеяния, вызванная кулоновским отталкиванием в электронном пучке;  $k_0$  и  $k_s$  – волновые векторы падающего и рассейянного электронов, соответственно;  $s$  – вектор передачи импульса в лабораторной системе координат XYZ; К – катод, А – анод, МЛ – магнитные линзы, Д – диафрагма,  $\tau_L$  – длительность лазерного импульса,  $\tau_e$  – длительность электронного импульса,  $l$  – ось электронного импульса в направлении его движения,  $R$  – ось электронного сгустка в поперечном направлении,  $\tau_d$  – время задержки между возбуждающим лазерным импульсом и диагностирующим электронным импульсом

As the electron traverses the atom, it experiences a phase delay, making the scattering factor complex. While for scattering from a single atom this phase shift is inconsequential, scattering from multiple atoms may entail different phase shifts from each individual atom.

The amplitude of the wave scattered by atom  $i$  within a molecule is written as [30]:

$\Psi_i(R, \theta) = \{\exp(iR)/R\}f_i(\theta), \quad (2)$   
where  $z_i$  is the projection of the atomic position vector  $\mathbf{r}_i$  onto the Z-axis (Fig. 1) and  $R$  is the scattering distance. Since  $R$  is a macroscopic parameter (i.e.,  $r_i \ll R$ ), eqn. (2) can be expressed as:

$$\Psi_i(R, \theta) = \{\exp(iR)/R\}\exp[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s)\mathbf{r}_i] f_i(\theta), \quad (3)$$

where  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_s$  are the wave vectors of the incident

and scattered electrons, respectively, and  $|k_0| = |k_s|$  for elastic scattering.

Introducing the momentum transfer vector  $s$  with a magnitude of  $|s| = |k_0 - k_s| = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , and invoking the superposition principle, one obtains the amplitude of the electron wave scattered by the molecular system of  $N$  atoms as:

$$\Psi = \sum_{i=1,N} \Psi_i = \{\exp(ikR)/R\} \sum_{i=1,N} f_i(s) \exp(isr_i) \quad (4)$$

The intensity of the scattered electrons can be expressed in terms of the electron current density  $\mathbf{j}$ :

$$\mathbf{j}(s) = (he/4\pi m_e i)(\Psi_i^* \nabla \Psi_i - \Psi_i \nabla \Psi_i^*), \quad (5)$$

where  $e$  and  $m_e$  are the electron charge and mass,  $\nabla$  the gradient operator, and  $\Psi_i^*$  the complex conjugate wave function.

Using Eqns. (4) and (5), one obtains for the intensity:

$$\begin{aligned} I(s) &= I_0(j_{sc}/j_0) = I_0 \operatorname{Re}\{(1/2ik_0) \sum_{i=1,N} (\Psi_i^* \nabla \Psi_i - \Psi_i \nabla \Psi_i^*)\} = \\ &= (I_0/R^2) \operatorname{Re}\{\sum_{i=1,N} f_i(s) \exp(isr_i) \sum_{j=1,N} f_j^*(s) \exp(-isr_j)\} = \\ &= (I_0/R^2) \{ \sum_{i=1,N} |f_i(s)|^2 + \operatorname{Re} \sum_{i \neq j=1,N} f_i(s) f_j^*(s) \exp(is(r_i - r_j)) \} \end{aligned} \quad (6)$$

In equation (6),  $I_0$  is the intensity of the incident electron beam,  $j_0$  ( $=hk_0e/2\pi m_e$ ) and  $j_{sc}$  are the current densities for the incident and the scattered electrons, respectively.  $\operatorname{Re}$  denotes the real part of the function. Higher order terms, corresponding to multiple scattering, are neglected for the current purpose.

Equation (6) is often written as  $I(s) = I_a(s) + I_{mol}(s)$ , where the first term is ascribed the incoherent "atomic scattering" because it does not depend on the internuclear distances. The second term, which does depend on the internuclear distances, is ascribed to the coherent "molecular scattering". For each pair of atoms  $(i,j)$ , separated by the instantaneous internuclear distance,  $r_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , eqn. (6) yields the molecular intensity function:

$$I_{mol}(s) = (I_0/R^2) \operatorname{Re}\{\sum_{i \neq j=1,N} |f_i(s)| |f_j(s)| \exp(i\Delta\eta_{ij}(s)) \times \exp(isr_{ij})\}, \quad (7)$$

where  $\Delta\eta_{ij}(s)$  is the difference in the phase shifts incurred by the electrons while scattering from atoms  $i$  and  $j$ , respectively [31, 32].

Inherent in eqn. (7) is an approximation known as the Independent Atom Model (IAM), which assumes that the electronic wave function of each atom in a molecule is just that of the isolated atom [30]. This implies that the effects of chemical bonding on the electron density distribution of the atoms are ignored. Within the IAM approximation, the molecular surrounding of an atom does not affect its scattering, so that tabulated atomic scattering factors can be used for each atom in a molecule.

Assuming single scattering processes for fast electrons ( $> 10$  keV) with short (attosecond) coherence time, the electrons encounter molecules that are essentially "frozen" in their rotational and vibrational

states. Thus, the latter can be accounted for by using probability density functions (p.d.f.) that characterize the ensemble under investigation. If the molecular systems investigated are not at equilibrium, as is the case in studies of laser-excited molecules, a time-dependent p.d.f. must be used to describe the structural evolution of the system. In addition, rotational and vibrational motions can be separated adiabatically, since the latter involves much faster processes. The time-dependent molecular intensities can then be represented by averaging eqn. 7 with the p.d.f. that represents the spatial and vibrational distributions of the scattering ensemble [32, 33]:

$$\begin{aligned} I_{mol}(s,t) &= \langle \langle I_{mol}(s) \rangle_{vib} \rangle_{sp} = (I_0/R^2) \times \\ &\times \sum \sum_{i \neq j=1,N} |f_i(s)| |f_j(s)| \operatorname{Re}\{\exp[i\Delta\eta_{ij}(s)] \langle \langle \exp(isr_{ij}) \rangle_{vib} \rangle_{sp}\} = \\ &= (I_0/R^2) \sum_{i \neq j=1,N} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\Delta\eta_{ij}(s)) \times \\ &\times \int_{0,\infty} P_{vib}(r_{ij},t) \int_{0,\pi} \int_{0,2\pi} P_{sp}(\alpha_{ij},\beta_{ij},t) \exp(isr_{ij}) \times \\ &\times \sin\alpha_{ij} d\beta \alpha_{ij} dr_{ij} \end{aligned} \quad (8a)$$

In eqn. (8a),  $\langle \langle \dots \rangle \rangle$  denotes the vibrational and spatial (orientation) averaging over the scattering ensemble,  $P_{vib}(r_{ij},t)$  and  $P_{sp}(\alpha_{ij},\beta_{ij},t)$  are the vibrational and spatial p.d.f., respectively, and  $\alpha_{ij}$  and  $\beta_{ij}$  are the angles of the spherical polar coordinate system (Fig. 2) that define the orientation of the internuclear distance vector  $\mathbf{r}_{ij}$  in the scattering coordinate frame.

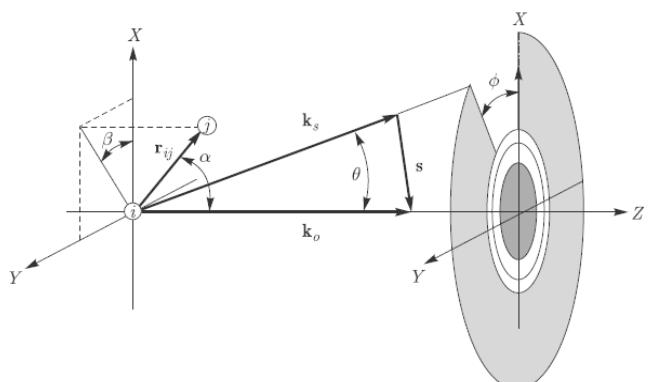


Fig. 2. Definition of scattering coordinates used for the development of intensity equations in electron diffraction.  $\theta$  is the scattering angle and  $\phi$  the azimuthal angle in the detector plane;  $k_0$  and  $k_s$  are the wave vectors of the incident and scattered electrons, respectively;  $s$  is the momentum transfer vector;  $r_{ij}$  is the internuclear distance vector between the nuclei of atoms  $i$  and  $j$ , which are positioned at  $\mathbf{r}_i$  and  $\mathbf{r}_j$ , respectively; and  $\alpha$  and  $\beta$  give the orientation of the molecular framework with respect to the XYZ laboratory frame

Рис. 2. Система координат, используемая при выводе уравнений, описывающих интенсивность рассеяния электронов.

$\theta$  – угол рассеяния,  $\phi$  – азимутальный угол в плоскости детектора;  $k_0$  и  $k_s$  – волновые векторы падающего и рассеянного электронов, соответственно;  $s$  – вектор передачи импульса;  $r_{ij}$  – вектор межядерного расстояния;  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  – углы в сферической системе координат, которая определяет ориентацию вектора межядерного расстояния в координатах рассеяния

For spatially isotropic, randomly oriented molecules,  $P_{sp}(\alpha_{ij}, \beta_{ij}) = 1/4\pi$ , and eqn. (8a) simplifies to the following expression for the time-dependent molecular intensity function:

$$I_{mol}(s,t) = (I_0/R^2) \sum_{i \neq j=1,N} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\Delta\eta_{ij}(s)) \times \times [P_{vib}(r_{ij},t) [\sin(sr_{ij})/sr_{ij}] dr_{ij}] \quad (8b)$$

The time-dependent p.d.f.,  $P_{sp}(\alpha_{ij}, \beta_{ij}, t)$  and  $P_{vib}(r_{ij}, t)$  in eqn. (8a), determine the molecular intensity function,  $I_{mol}(s,t)$  at time,  $t$ . The former describes the evolution of the spatial distribution in the system under investigation. The vibrational p.d.f. describes the evolution of structure in the ensemble of laser-excited species. In what follows, we concentrate on internuclear dynamics that evolves on a time-scale much shorter than the orientation effects, such as the rotational recurrence [10]. Therefore, only the time-independent spatial p.d.f.,  $P_{sp}(\alpha_{ij}, \beta_{ij})$ , will be considered in the current analysis. *For the particular case of a molecular ensemble at thermal equilibrium*, eqn. (8b) can be written in the form first derived by Debye [34]:

$$I_{mol}(s) \propto Re \sum_{i \neq j=1,N} f_i^* f_j \langle \sin(sr_{ij})/sr_{ij} \rangle_{vib-rot} = = \sum_{i \neq j=1,N} |f_i| |f_j| \cos[\eta_{ij}(s) - \eta_{ij}(s)] \int [\sin(sr_{ij})/sr_{ij}] dF_T(r_{ij}), \quad (9)$$

where  $F_T(r_{ij})$  is the probability *distribution* function at the vibrational temperature  $T$ , and  $dF_T(r_{ij}) = P_T(r_{ij}) dr_{ij}$ .

As in the time-independent case, the method of averaging in eqns. (8a, b) may be defined freely, so long as certain conditions of convergence and normalization are fulfilled. The *modified molecular intensity* function  $sM(s,t)$  can be calculated as:

$$sM(s, t) = sI_{mol}(s, t)/I_{at}(s), \quad (10)$$

where  $I_{at}(s)$  is the atomic background [31], considered here to be time-independent.

We now consider more generally the intensities of electrons scattered by a molecular ensemble after excitation by a short laser pulse. Let us assume that the laser field produces a *wave packet* of highly vibrationally excited states that propagates on the potential energy surface of the excited electronic state of the molecule. The time-dependent function  $\Psi(r,t)$  of the wave packet can be expanded in terms of the orthonormal basis functions  $\phi_n(r)$  in the following way (see, for example, [35]):

$$\Psi(r,t) = \sum_{n=0,\infty} C_n \phi_n(r) \exp(-2\pi i E_n t/\hbar), \quad (11)$$

where  $n$  is the quantum number identifying the state with energy  $E_n$ ,  $C_n$  is the amplitude, and the  $\phi_n(r)$  are a complete set of arbitrary analytic functions.

The modified molecular intensity for randomly oriented species can then be represented by [36]:

$$sM(s,t) = g(s) \int \Psi^*(r,t) \Psi(r,t) [\sin(sr)/r] dr = = g(s) \sum_{n,m=0,\infty} C_m^* C_n \exp(-2\pi i \Delta E_{mn} t/\hbar) \times \times \int \phi_m^*(r) \phi_n(r) [\sin(sr)/r] dr, \quad (12)$$

where  $\Delta E_{mn} = E_m - E_n$ , and  $g(s)$  is the reduced atomic scattering factors [31].

Therefore, the radial distribution function obtained from a time resolved electron diffraction (TRED) experiment, i.e., the Fourier transform  $F(r,t)$  of the modified molecular intensity  $sM(s,t)$ , also depends explicitly on *both* the internuclear distances *and* the time. Thus, it contains *direct* information on the time-evolution of the molecular structure through:

$$F(r,t) = (2/\pi)^{1/2} \int sM(s,t) \exp(isr) ds \quad (13)$$

Applying the general form of the molecular intensities, eqn. (8b), to the one-dimensional case, it is possible to write:

$$sM(s,t) = g(s) \int P(r,t) [\sin(sr)/r] dr, \quad (14)$$

where  $P(r,t) = \Psi^*(r,t) \Psi(r,t)$  and, consequently:

$$F(r,t) \propto P(r,t)/r \quad (15)$$

Thus, eqns. (12)-(15) show that in TRED, *the modified molecular intensities of scattered electrons depend explicitly on both the time-evolution of internuclear distances and the energy distribution*. Averaging the molecular intensity function  $sM(s,t)$  over an electron pulse profile function  $I_0(t; t_d)$  yields the TRED diffraction intensities  $sM(s; t_d)$ , parametrically dependent on the delay time  $t_d$  between the pump laser pulse and the electron probe pulse of duration  $\tau$ :

$$\langle sM(s; t_d) \rangle_\tau = \int_{t_d}^{t_d + \tau} I_0(t'; t_d) sM(s, t') dt'. \quad (16)$$

In this way data refinement involves minimization of the functional:

$$\sum_{i=1,m} [\langle s_i M(s_i; t_d) \rangle_{\tau, exp} - R \langle s_i M(s_i; t_d) \rangle_{\tau, theo}]^2, \quad (17)$$

where  $m$  is the number of data points and  $R$  the index of resolution.

The solution of the inverse diffraction problem is a characteristically ill-posed problem [37, 38] and is described for TRED data refinement in Chapters 2 and 4 of the monograph [11].

## 2. Modelling the dissociation dynamics of ICN

To illustrate the basic effects arising in the scattering time-dependent intensities and their corresponding Fourier transforms (the radial distribution functions of the inter-atomic distances), we will focus on the linear triatomic molecules (A-B-C), in which the action of a laser pulse breaks the bond A-B. In many cases, the potential function for such systems can be expressed as [39]:

$$V(R, r) = V_0 \exp[-(R - \gamma r)/\rho], \quad (18)$$

where  $R$  – the distance between the nucleus A and the center of mass of the fragment B-C in the molecule A-B-C;  $r = r_0(BC) - r_e(BC)$ ;  $\gamma = mc/(mb + mc)$ ;  $r_0(BC)$  and  $r_e(BC)$  – internuclear distance in the ground vibrational state and the equilibrium internuclear distance of the fragment B-C, respectively;  $\rho$  – a so-called range parameter [39, 40]. The reactions and

APES of this kind are well known for a number of the systems [39-41]. In the first stage of the analysis, it has been shown the manifestation of the nuclear dynamics in the scattering of the ultrashort pulses of the fast electrons by the systems that dissociate in accordance with the adiabatic potential functions.

The ground state of the ICN molecule is approximated by a Morse function with the parameters:  $a_M = 190 \text{ pm}^{-1}$ ,  $R_e$  (iodine to center-of mass distance) = 261.7 pm,  $D_e = 26340 \text{ cm}^{-1}$ . The dissociative state is selected from several that are possible, and obeys Eqn. (18), with the parameters  $V_0 = 242720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_0 = 262.2 \text{ pm}$  and  $\rho = 80 \text{ pm}$ , as given in refs. [41, 42].

The photodissociation of ICN has been studied extensively both by experimental and theoretical methods, including femtosecond transient state spectroscopy (please, see ref. [43] and references therein).

The dissociation of ICN ( $210 < \lambda < 350 \text{ nm}$ ) proceeds via two channels [43, 44]:



producing the CN radicals predominantly in the ground electronic state  $\text{X}^2\Sigma^1$ , and the iodine atoms in the  ${}^2\text{P}_{3/2}$  and  ${}^2\text{P}_{1/2}$  states. The vibrational distribution of the CN fragment of the ICN molecule was measured [45] and at 266 nm it was found that vibrational population ratios,  $n(v=1)/n(v=0) = 0.012$ ;  $n(v=2)/n(v=0) = 6 \cdot 10^{-4}$ ;  $n(v=3)/n(v=0) = 1 \cdot 10^{-4}$ .

In the 266 nm photolysis, the experiment [45] determined rotational distribution of the radicals can be presented as a sum of three  $B_0$  main distributions centered at the rotational temperatures  $T_1 = 37(3)\text{K}$ ,  $T_2 = 489(12)\text{K}$  and  $T_3 = 6134(250)\text{K}$ , with approximately equal in grated fractional populations.

Rotational excitation of the CN fragments requires an additional term in the potential function, Eqn. (18), and can be approximated in diffraction intensities by including the centrifugal distortion  $\delta r$  of the  $r(\text{CN})$  internuclear distance in a relatively long time range. However, considering time scale of the dissociation, the evolution of the angular momentum can be neglected.

In a series of studies (please, see, e.g., ref. [43] and references cited therein) it was shown that, at the wavelength of 306 nm, the dissociation channel leading to the iodine excited state  $\text{I}({}^2\text{P}_{1/2})$  is effectively closed. Thus, based on the experimental studies described in ref. [43], in our model calculations the dissociation of the ICN was assumed to proceed via a stretching reaction coordinate, and the parameters of ref. [43] for the dissociative potential leading to  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  were used (please, see Eqn. 19). The molecular electron diffraction intensities,  $sM(s)$ , for the mol-

ecule in their ground state were calculated with the parameters of refs. [32] and [42] using standard computational procedures [31].

One approach that can be used to describe the dynamics of the excited molecules is an approximation of the wave packet [46]. The wave packet carries the information on the relative positions and nuclear momenta, as well as their components at different APES, corresponding to different electron states [46]. For the wave function with minimal uncertainty Gaussian function can be used as the basis for the creation of the wave functions of the system, as it was proposed in the work [47-49]; please, see also [46]). Considering the classical trajectory in the phase space, where the Hamiltonian in the vicinity of the moving point  $\{p(t); R(t)\}$  can be expressed in terms of the degrees of  $(p - \langle p(t) \rangle)$  and  $(R - \langle R(t) \rangle)$  up to the second order, the wave function is defined as follows [47]:

$$\psi(r,t) = \exp\{(2\pi i/h)[\alpha(t)(R - \langle R(t) \rangle)^2 + + \langle p(t) \rangle(R - \langle R(t) \rangle) + \gamma(t)]\}, \quad (21)$$

where  $\alpha(t)$  gives the spreading of the wave packet,  $\gamma(t)$  – its complex phase, and  $\langle \dots \rangle$  – is the expected value. Using the time-dependent Schrödinger equation, we can obtain the differential equations for the position and the momentum:

$$\partial\langle R(t) \rangle / \partial t = \langle p(t) \rangle / m \text{ and } \partial\langle p(t) \rangle / \partial t = -\partial V(R) / \partial R, \quad (22)$$

where  $V(R)$  – the potential in the Born-Oppenheimer approximation. The equations (22) describe the trajectory of the wave packet. For large temporal delays after the excitation of the studied molecules and the use of longer probing electron pulses it should be considered the increase of the width (the spreading) of the wave packet, which manifests in the diffraction pattern. In this case, the probability density of the interatomic distances in the ensemble of the dissociated molecules can be represented as follows:

$$P(R, t) = [2\pi\sigma^2(t)]^{-1/2} \exp\{-[R - R(t)]^2/2\sigma^2(t)\}, \quad (23)$$

where  $\sigma(t=0)$  – the dispersion of the wave packet at the initial time of the laser excitation, and  $R(t)$  – the classical trajectory of the center of gravity of the wave packet. Consequently, the dispersion of the propagating wave packet can be expressed as a linear function of time during its free motion:

$$\sigma(t) = \sigma(0)[1 + h^2t^2/16\pi^2m^2\sigma^4(0)]^{1/2}. \quad (24)$$

If the pulse laser pump has a form of  $\delta$ -function at  $t = 0$ , the temporal dependence of the molecular intensity will be:

$$sM(s, t) = \sum_{i>j} g_{ij}(s) \int (\sin(sR)/R) P(R, t) dR, \quad (25)$$

$$\text{where } P(R, t) = N \exp(-V_0\{R(t)\} - R_0)/\rho E, \quad (26)$$

$$N = \int \exp(-V_0\{R(t) - R_0\}/\rho E) dR(t) \quad (27)$$

When the form of the probing electron pulse is approximated by the Gaussian function with the

central point  $t = t_0$  and corresponding duration of  $\tau$ , the averaged molecular intensities can be written as:

$$\langle sM(s,t_0) \rangle_\tau = (2\pi\tau^2)^{-1/2} \int_{t_0-\tau/2}^{t_0+\tau/2} \exp[-(t-t_0)^2/2\tau^2] sM(s,t) dt \quad (28)$$

Using the above theory, it were calculated the time-dependent intensities of the molecular scattering and the corresponding radial distributions of the internuclear distances during the processes of the photo-dissociation of ICN, Figs. 3 and 4 (please, see ref. [50] for comparison of the results).

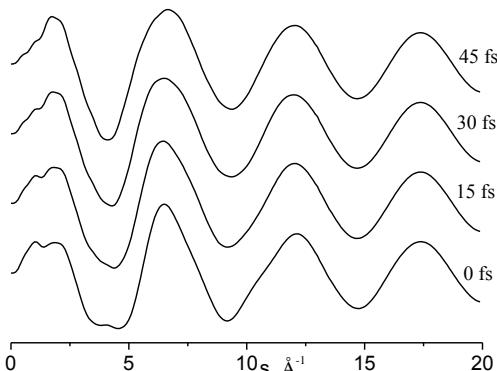


Fig. 3. Molecular intensity functions  $sM(s,t)$  calculated for the dissociation dynamics of the ICN randomly oriented molecules as a function of probe time in TRED using 300 fs electron pulses. Diffraction intensities were calculated for the photodissociation at ICN excitation from the ground state to the dissociative state (Eqn. 19)

Рис. 3. Интенсивности молекулярного рассеяния  $sM(s,t)$ , рассчитанные для динамической диссоциации произвольно ориентированных молекул ICN как функции от времени регистрации TRED с использованием 300 фс электронных импульсов. Дифракционные интенсивности рассчитывались для фотодиссоциации при возбуждении молекулы ICN из основного состояния в диссоциативное (19)

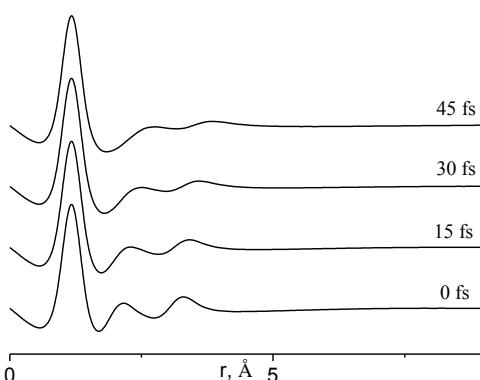


Fig. 4. Radial distribution curves  $F(r,t)$  calculated for the dissociation dynamics of the ICN randomly oriented molecules as a function of probe time in TRED using 300 fs electron pulses. Diffraction intensities were calculated for the photodissociation at ICN excitation from the ground state to the dissociative state (Eqn. 19)

Рис. 4. Функции радиального распределения  $F(r,t)$ , рассчитанные для динамики диссоциации произвольно ориентированных молекул ICN как функции от времени регистрации TRED с использованием 300 фс электронных импульсов. Дифракционные интенсивности рассчитывались для фотодиссоциации при возбуждении молекулы ICN из основного состояния в диссоциативное (19)

When it is used the model of the Gaussian wave packets (eqn. (21), we can obtain the results shown in Figs. 3 and 4. From Fig. 3 it is clear that the radial distribution curves obtained with a relatively long probe pulses are significantly different from those presented in ref. [50]. However, some details of the dynamics of the wave packets still it is possible to define at a time interval, which is much shorter than the probe duration. Figs. 3 and 4 also shows that the distribution of the time-dependent wave packet can be observed using the TRED technique, if the probing electron pulse is 300 fs and can be achieved with our new TRED equipment [51].

The studies carried out in the work [50] show, that the time-dependent intensity of the electron diffraction observed for dissociative states, is strongly dependent on the shape of APES. The investigations also demonstrate that the diffraction intensities in TRED can be easily calculated for the dissociative processes, if we know the function of the potential energy. Thus, in principle it is possible to solve the inverse problem, i.e. the determination of the parameters PES using the TRED technique.

The method of reference frames and synchronization of structures

TRED method utilizes synchronized sequences of ultrafast pulses – laser pulse is utilized to initiate the reaction and electron pulses to probe the subsequent changes in the molecular structure of the sample. The time-dependent diffraction patterns are recorded using CCD-camera in the new femtosecond TRED apparatus [51]. The pulse sequence is repeated in such a way that electron pulses appear before or after the laser pulse, and in fact the images of the evolving molecular structure is performed in a continuous recording mode.

One of the significant features of electron diffraction is that electron scattering occurs from all atoms and the atom-atom pairs in the molecular sample. Therefore, unlike spectroscopic techniques where a probe laser pulse is tuned to specific transitions, probing electron pulse is sensitive to all particles encountered along the way. Therefore, electron diffraction can detect structures, which are not immediately detected by spectroscopy. However, determination of the molecular structure in TRED represents a formidable challenge. Diffraction patterns represent a superposition of incoherent scattering from atoms as well as coherent molecular interference from all atom-atom pairs. Because of the lack of long-range order in gases that increase the interference of coherent interference, incoherent nuclear scattering is an order of magnitude higher than the coherent one. In addition,

due to the small fraction of molecules that undergo structural changes (typically – ~ 10% or less), a major contribution to electron diffraction pattern is made by molecules that did not undergo photoexcitation.

A key success in obtaining information about structural dynamics of a small set of molecules that undergo structural changes when the signal is much less, than the background was the application of the method of reference frames [52]. The method consists of synchronization of electron pulses in such a way that a baseline reference signal is established in situ. That is usually obtained at "negative time" (before the pump (laser)) in the ground state, or one of the evolving structures at positive times. At a different reference times ( $t_{ref}$ ) it is possible to choose selected changes. Numerical methods allow for determination of the difference between each of the diffraction patterns with a time resolution and a separate reference signal. The technique is demonstrated in a number of examples (see, e.g. review article [52]).

The method of reference frames has several major advantages. First, the strong (unwanted) background signal from the atomic scattering is a common contribution to all diffraction patterns – regardless of the time delay and the nature of the reaction – and, therefore, can be virtually eliminated by calculating the difference between diffraction patterns for several time delays. Thus, despite the fact that in general, the background is dominated in the diffraction pattern, in the curve of the intensity of the reference frame molecular scattering is dominating. Secondly, any intrinsic error of the detection system will be effectively eliminated or significantly reduced by calculating the difference. Finally, each sample with selected reference frame represents the relative contribution of each reactant and the transition structures, while in the original raw data, only relatively small fraction of the signal originates from transient structures, while most of the signals are caused by unreacted components. Hence, the importance of the contribution of transitional structures increases significantly in samples with selected reference frames.

**Difference method for time-dependent diffraction data analysis.** The recorded diffraction patterns are dependent on the time delay between the pump (laser) and the probe (electron) pulses,  $\Delta I(s; t_{ref}, t)$ , are difference curves related to the structural changes of the transition state:

$$\Delta I(s; t_{ref}, t) = I(s; t_{ref}) - I(s; t). \quad (29)$$

Accordingly, for the molecular intensity functions we get (Fig. 5):

$$\Delta sM(s; t_{ref}, t) = sM(s; t_{ref}) - sM(s; t), \quad (30)$$

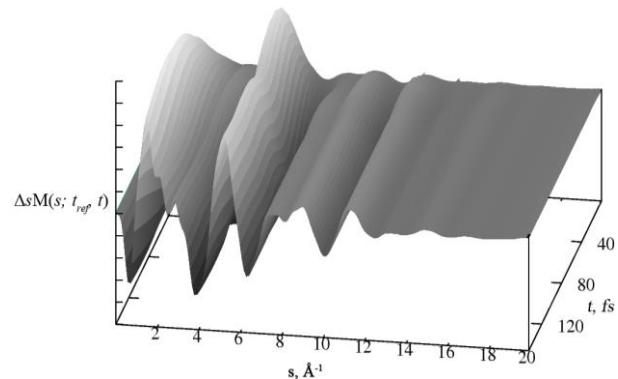


Fig. 5. Difference molecular intensity functions  $\Delta sM(s; t_{ref}, t)$  calculated for the dissociation dynamics of the ICN randomly oriented molecules as a function of probe time in TRED using 300 fs electron pulses. Diffraction intensities were calculated for the photodissociation at ICN excitation from the ground state to the dissociative state (Eqn. 19)

Рис. 5. Разностные кривые интенсивности молекулярного рассеяния  $\Delta sM(s; t_{ref}, t)$ , рассчитанные для динамики диссоциации произвольно ориентированных молекул ICN, как функция от времени регистрации в TRED при использовании электронных импульсов длительностью в 300 фс. Интенсивности рассеяния были рассчитаны для фотодиссоциации, когда ICN возбуждается из основного в диссоциативное состояние (19)

Accordingly, for difference radial distribution curves  $\Delta F(r; t_{ref}, t)$  in the space of interatomic distances  $r$  obtained by Fourier transform of the difference curves  $\Delta sM(s; t_{ref}, t)$ , Fig. 6.

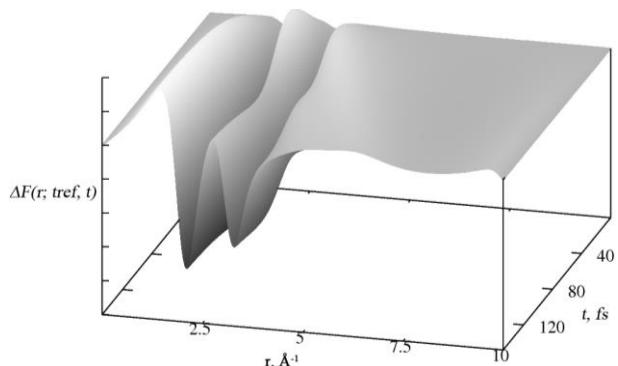


Fig. 6. Difference radial distribution curves  $\Delta F(r; t_{ref}, t)$  calculated for the dissociation dynamics of the ICN randomly oriented molecules as a function of probe time in TRED using 300 fs electron pulses. Diffraction intensities were calculated for the photodissociation at ICN excitation from the ground state to the dissociative state (Eqn. 19)

Рис. 6. Разностные кривые радиального распределения  $\Delta F(r; t_{ref}, t)$  рассчитанные для динамики диссоциации произвольно ориентированных молекул ICN, как функция от времени регистрации в TRED при использовании электронных импульсов длительностью в 300 фс. Интенсивности рассеяния были рассчитаны для фотодиссоциации, когда ICN возбуждается из основного в диссоциативное состояние (19)

The calculation of the theoretical equivalent of time-dependent scattering intensity with the non-equilibrium distribution in this system should be performed using a cumulant representation of the scattering intensity (please, see e.g. monograph [11], part 1 and 4]) and, for example, the stochastic approach to the analysis of the diffraction data, which has shown to be effective in TRED analysis of photodissociation of CS<sub>2</sub> [53]. The difference method of TRED data analysis method has demonstrated its high efficiency (please, see, e.g. review article [52]).

### CONCLUSIONS

Based on model calculations presented in this article we conclude that, by TRED method, time-dependent coherent dissociation dynamics can in principle be resolved at a realistic time scale that significantly shorter than the electron pulse duration of 300 fs, which is achieved at present in a number of TRED experiments.

The study also shows that TRED intensities can be readily calculated for dissociative processes, provided the APES is known. Because of this correlation, if the TRED intensities are expressed directly in terms of the APES, solution of the inverse problem seems feasible, which provide information on coherent structural dynamics of the transient state of the chemical reaction from TRED data.

### Acknowledgements

*The work was supported by RFBR grant N. 16-29-11679 OFI\_m and partially by RFBR grant N 14-22-02035 OFI\_m.*

### REFERENCES

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ischenko A.A., Golubkov V.V., Spiridonov V.P., Zgurskii A.V., Akhmanov A.S., Vabishevich M.G., Bagratashvili V.N. A stroboscopical gas-electron diffraction method for the investigation of short-lived molecular species. *Appl. Phys. B.* 1983. V. 32. N 3. P. 161-163. DOI: 10.1007/BF00688823.
2. Ischenko A.A., Bagratashvili V.N., Golubkov V.V., Spiridonov V.P., Zgurskii A.V., Akhmanov A.S. Observation of the electron diffraction on the free radicals – the products of multiphoton IR dissociation of the molecules by stroboscopic gas electron diffraction. *Bull. Moscow Univ. Ser 2. Chem.* 1985. V. 26. N 2. P. 140.
3. Ischenko A.A., Tarasov Y.I., Spiridonov V.P., Zgurskii A.V. The study of short-lived intermediate species and structural kinetics of photoexcited molecules by stroboscopic electron diffraction. Interuniversity collection of scientific papers. The Structure and Properties of Molecules. Ivanovo: IICS. 1988. P. 63 (in Russian).
4. Vabishevich M.G., Ischenko A.A. Method of studying the kinetics of fast processes. USSR Certificate number 1679907. 1991.
5. Norrish R.G.W., Porter G. Chemical Reactions Produced by Very High Light Intensities. *Nature*. 1949. V. 164. P. 658. DOI: 10.1038/164658a0.
6. Tomov I.V., Chen P., Lin S.H., Rentzepis P.M. Picosecond hard X-ray pulses and their application to time-resolved diffraction, in: Time-resolved Diffraction. Oxford: Clarendon Press. 1997. 456 p.
7. Ischenko A.A., Aseyev S.A. Time Resolved Electron Diffraction: for chemistry, biology and material science. San-Diego: Elsevier. 2014. 310 p.
8. Minitti M.P., Budarz J.M., Kirrander A., Robinson J., Lane T.J., Ratner D., Saita K., Northey T., Stankus B., Cofer-Shabica V., Hastings J., Weber P.M. Toward structural femtosecond chemical dynamics: imaging chemistry in space and time. *Faraday Discuss.* 2014. V. 171. P. 81-91. DOI: 10.1039/C4FD00030G.
9. Ischenko A.A., Spiridonov V.P., Schäfer L., Ewbank J.D. The stroboscopic gas electron diffraction method for investigation of time-resolved structural kinetics in photoexcitation processes. *J. Mol. Struct.* 1993. V. 300. P. 115-140. DOI: 10.1016/0022-2860(93)87011-W.
10. Ewbank J.D., Schäfer L., Ischenko A.A. Structural and vibrational kinetics of photoexcitation processes using time resolved electron diffraction. *J. Mol. Struct.* 2000. V. 524. N 1-3. P. 1-49. DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00419-6
11. Ischenko A.A., Girichev G.V., Tarasov Yu.I. Electron diffraction: structure and dynamics of free molecules and condensed matter. M.: Fizmatlit. 2013. 614 p. (in Russian).
12. Ruan C.-Y., Murooka Y., Raman R.K., Murdick R.A., Worhatch R.J., Pell A. The Development and Applications of Ultrafast Electron Nanocrystallography. *Microsc. Microanal.* 2009. V. 15. N 4. P. 323-337. DOI: 10.1017/S1431927609090709
13. Weber P.M., Carpenter S.D., Lucza T. Reflectron design for femtosecond electron guns. *Proc. SPIE*. 1995. V. 2521. P. 23-30. DOI: 10.1117/12.218364.
14. King W.E., Campbell G.H., Frank A., Reed B., Schmerge J.F., Siwick B.J., Stuart B.C., Weber P.M. Ultrafast electron microscopy in materials science, biology, and chemistry. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 11. P. 111101. DOI: 10.1063/1.1927699.
15. Zewail A.H. 4D Ultrafast electron diffraction, crystallography and microscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2006. V. 57. N 1. P. 65-103. DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104748.
16. Zewail A.H. Four-Dimensional Electron Microscopy. *Science*. 2010. V. 328. N 5975. P. 187-193. DOI: 10.1126/science.1166135
17. Zewail A.H., Thomas J.M. 4D Electron Microscopy: Imaging in Space and Time. London: Imperial College Press. 2010. 360 p.
18. Ischenko A.A. Molecular Tomography of the Quantum State by Time-Resolved Electron Diffraction. *Phys. Res. Int.* 2013. V. 2013. P. 8.
19. Germán S., Miller R.J.D. Femtosecond electron diffraction: heralding the era of atomically resolved dynamics. *Rep. Prog. Phys.* 2011. V. 74. N 9. P. 096101.
20. Ischenko A.A., Bagratashvili V.N., Avilov A.S. Methods for studying the coherent 4D structural dynamics of free molecules and condensed state of matter. *Crystallography Reports*. 2011. V. 56. N 5. P. 751-773. DOI: 10.1134/S1063774511050129.
21. Miller R.J.D. Mapping Atomic Motions with Ultrabright Electrons: The Chemists' Gedanken Experiment Enters the Lab Frame. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014. V. 65. N 1. P. 583-604. DOI: 10.1146/annurev-physics-040412-110117.

22. Miller R.J.D. Femtosecond Crystallography with Ultrabright Electrons and X-rays: Capturing Chemistry in Action. *Science*. 2014. V. 343. N 6175. P. 1108-1116. DOI: 10.1126/science.1248488.
23. Ischenko A.A., Aseev S.A., Bagratashvili V.N., Panchenko V.Y., Ryabov E.A. Ultrafast electron diffraction and electron microscopy: present status and future prospects. *Physics-Uspekhi*. 2014. V. 57. N 7. P. 633-669. DOI: 10.3367/UFNe.0184.201407a.0681
24. Campbell G.H., McKeown J.T., Santala M.K. Time resolved electron microscopy for in situ experiments. *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1. N 4. P. 041101. DOI: 10.1063/1.4900509.
25. Kim K.T., Villeneuve D.M., Corkum P.B. Manipulating quantum paths for novel attosecond measurement methods. *Nat Photon*. 2014. V. 8. N 3. P. 187-194. DOI: 10.1038/nphoton.2014.26.
26. Petek H. Single-Molecule Femtochemistry: Molecular Imaging at the Space-Time Limit. *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 1. P. 5-13. DOI: 10.1021/nn4064538.
27. Manz S., Casandru A., Zhang D., Zhong Y., Loch R.A., Marx A., Hasegawa T., Liu L.C., Bayesteh S., Delsim-Hashemi H., Hoffmann M., Felber M., Hachmann M., Mayet F., Hirscht J., Keskin S., Hada M., Epp S.W., Flottmann K., Miller R.J.D. Mapping atomic motions with ultrabright electrons: towards fundamental limits in space-time resolution. *Faraday Discuss.* 2015. V. 177. P. 467-491. DOI: 10.1039/C4FD00204K.
28. Robinson M.S., Lane P.D., Wann D.A. A compact electron gun for time-resolved electron diffraction. *Rev. Sci. Instrum.* 2015. V. 86. N 1. P. 013109. DOI: 10.1063/1.4905335.
29. Plemons D.A., Suri P.K., Flannigan D.J. Probing Structural and Electronic Dynamics with Ultrafast Electron Microscopy. *Chem. Mater.* 2015. V. 27. N 9. P. 3178-3192. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00433.
30. Bonham R.A., Fink M. High Energy Electron Scattering. New-York: Van Nostrand Reinhold. 1974. 318 p.
31. Hargittai I., Hargittai M. Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. New-York: VCH Publishers, Inc. 1988. 563 p.
32. Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J.D. Structural kinetics by time-resolved gas electron diffraction: coherent nuclear dynamics in laser excited spatially anisotropic molecular ensembles. *J. Mol. Struct.* 1996. V. 376. N 1. P. 157-171. DOI: 10.1016/0022-2860(95)09073-8.
33. Ischenko A.A., Shafer L., Ewbank J.D. Time-resolved electron diffraction: a method to study the structural vibrational kinetics of photoexcited molecules. New-York: Oxford University Press. 1997. P. 323-390.
34. Debye P. The Influence of Intramolecular Atomic Motion on Electron Diffraction Diagrams. *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. N 1. P. 55-60. DOI: 10.1063/1.1750826.
35. Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. Quantum Mechanics. New-York: Wiley-Interscience. 1987. 887 p.
36. Ewbank J.D., Schäfer L., Ischenko A.A. Structural kinetics by stroboscopic gas electron diffraction 2. Time-dependent molecular intensities of predissociation processes. *J. Mol. Struct.* 1994. V. 321. N 3. P. 265-278. DOI: 10.1016/0022-2860(94)07995-1.
37. Tikhonov A.N., Goncharsky A.V., Stepanov V.V., Yagola A.G. Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems. M.: Nauka. 1990. 232 p. (in Russian).
38. Tikhonov A.N., Leonov A.S., Yagola A.G. Non-linear ill-posed problems. M.: Nauka. 1995. 312 p. (in Russian).
39. Rapp D., Kassal T. Theory of vibrational energy transfer between simple molecules in nonreactive collisions. *Chem. Rev.* 1969. V. 69. N 1. P. 61-102. DOI: 10.1021/cr60257a003.
40. Levine R.D., Bernstein R.B. Molecular Reaction Dynamics. New-York: Oxford University Press. 1974. 250 p.
41. Herzberg G. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Florida: Krieger Pub Co. 1966. 784 p.
42. Rosker M.J., Dantus M., Zewail A.H. Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique. *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. N 10. P. 6113-6127. DOI: 10.1063/1.455427.
43. Khundkar L.R., Zewail A.H. Ultrafast Molecular Reaction Dynamics in Real-Time: Progress Over a Decade. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. N. 1. P. 15-60. DOI: 10.1146/annurev.pc.41.100190.000311.
44. Okabe H. Photochemistry of Small Molecules. New-York: John Wiley & Sons Inc. 1978. 445 p.
45. Baronavski A.P. Laser ultraviolet photochemistry, in: Lasers as Reactants and probes in Chemistry. Washington: Howard University Press. 1985. P. 81.
46. Garraway B.M., Suominen K.A. Wave-packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time. *Rep. Prog. Phys.* 1995. V. 58. N 4. P. 365.
47. Heller E.J. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. N 4. P. 1544-1555. DOI: 10.1063/1.430620.
48. Heller E.J. Potential Surface Properties and Dynamics from Molecular Spectra: A Time-Dependent Picture, in: Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations. New-York: Springer US. 1981. P. 103-131. DOI: 10.1007/978-1-4757-1735-8\_4.
49. Heller E.J. Quantum localization and the rate of exploration of phase space. *Phys. Rev. A*. 1987. V. 35. N 3. P. 1360-1370. DOI: 10.1103/PhysRevA.35.1360.
50. Ischenko A.A., Ewbank J.D., Schäfer L. Structural kinetics by stroboscopic gas electron diffraction Part 1. Time-dependent molecular intensities of dissociative states. *J. Mol. Struct.* 1994. V. 320. P. 147-158. DOI: 10.1016/0022-2860(93)08011-R
51. Mironov B.N., Kompanets V.O., Aseev S.A., Ishchenko A.A., Misochko O.V., Chekalin S.V., Ryabov E.A. Direct observation of the generation of coherent optical phonons in thin antimony films by the femtosecond electron diffraction method. *JETP Letters*. 2016. V. 103. N 8. P. 531-534. DOI: 10.1134/S0021364016080099.
52. Srinivasan R., Lobastov V.A., Ruan C.-Y., Zewail A.H. Ultrafast Electron Diffraction (UED). *Helv. Chim. Acta*. 2003. V. 86. N 6. P. 1761-1799. DOI: 10.1002/hlca.200390147.
53. Ischenko A.A., Schafer L., Luo J.Y., Ewbank J.D. Structural and Vibrational Kinetics by Stroboscopic Gas Electron Diffraction: The 193 nm Photodissociation of CS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. N 35. P. 8673-8678. DOI: 10.1021/j100086a015.

Поступила в редакцию 21.10.2016  
Принята к опубликованию 18.11.2016

Received 21.10.2016  
Accepted 18.11.2016

**Для цитирования:**

Лутовац М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Влияние металла в структуре порфирина на кинетику электрополимеризации и морфологию пленок на основе гидроксифенилпорфирина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 32–39.

**For citation:**

Lutovac M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Metal influence in porphyrine structure on kinetic of electrodeposition and morphology of hydroxyphenylporphyrins based films. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 32–39.

УДК: 547.979.7+544.023

**М.В. Лутовац, С.А. Чуловская, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк**

Митар В. Лутовац

Факультет бизнеса и промышленного менеджмента, Университет «Унион», ул. Среднекраска, д. 4, Бараево, Белград, Сербия, 11400

E-mail: lutovac@mail.ru

Светлана Альбертовна Чуловская (✉), Сергей Михайлович Кузьмин (✉), Владимир Иванович Парфенюк  
Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: chulovskaya@yandex.ru (✉), smk@isc-ras.ru (✉), vip@isc-ras.ru

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛА В СТРУКТУРЕ ПОРФИРИНА НА КИНЕТИКУ  
ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ  
ГИДРОКСИФЕНИЛПОРФИРИНА**

*Продемонстрирована принципиальная возможность получения пленок из ДМСО при активированном кислородом электрохимическом окислении гидроксифенилпорфирина и его цинкового комплекса. Изучена кинетика осаждения и морфология пленок. Показано, что происходит пассивация поверхности рабочего электрода при осаждении пленки порфирина-лиганды; при осаждении пленки металлокомплекса поверхность не пассивируется. Поэтому электрохимический метод позволяет сформировать достаточно толстые пленки с глобулярной структурой на базе металлокомплекса, и пленки малой толщины и слоистой структуры на базе порфирина-лиганды.*

**Ключевые слова:** 2H-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирин, Zn-5,10,15,20-тетракис-(4-гидроксифенил)порфирин, электрополимеризация, морфология, кинетика

UDC: 547.979.7+544.023

**M.V. Lutovac, S.A. Chulovskaya, S.M. Kuzmin, V.I. Parfenyuk**

Mitar V. Lutovac

Faculty of Business and Industrial Management, University Union "Nikola Tesla", Belgrade, Serbia  
E-mail: lutovac@mail.ru

Svetlana A. Chulovskaya, Sergey M. Kuzmin (✉), Vladimir I. Parfenyuk

Laboratory of New Materials on the Basis of Macroyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: chulovskaya@yandex.ru, smk@isc-ras.ru (✉), vip@isc-ras.ru

## METAL INFLUENCE IN PORPHYRINE STRUCTURE ON KINETIC OF ELECTRODEPOSITION AND MORPHOLOGY OF HYDROXYPHENYLPORPHYRINS BASED FILMS

*The films formation via activated by oxygen electrochemical oxidation of hydroxyphenylporphyrin and its zinc complex in dimethyl sulfoxide media was demonstrated. The different kinetics of deposition and morphologies of the films were observed. During the film deposition the working electrode surface was passivated in case of porphyrin-ligand, and was not passivated in case of metal complex. As a result, the electrochemical method leads to sufficiently thick films with a globular structure based on the metal complex and films o small thickness films and layered structure based on the porphyrin-ligand.*

**Key words:** 2H-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin, Zn-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin, electropolymerization, morphology, kinetics

Porphyrin based film materials are promising as an effective catalysts [1, 2], an active elements of sensor devices [3, 4], in creating of organic transistors [5, 6], LEDs [7], nonlinear optical transmitters [8] and electrochromic devices [9, 10]. Their use as component of photovoltaic cells [11-13] is commercially attractive due to the ease of manufacturing technology, low cost, light weight, high efficiency at low light levels, possibility of manufacturing the flexible elements. There are several methods for film materials fabrication [14-16]. Formation of the film materials by electrochemical deposition makes it easy to control and adjust the film deposition process, as well as getting on a solid substrate (working electrode surface) of different types of materials [17, 18]. The proposed mechanism of the polyporphyrin films formation via electrochemical method is the recombination of the radical particles obtained after the porphyrin precursor oxidation [19-21]. Polymer hydroxyphenylporphyrin films or their metal complexes have been obtained previously in different media: aqueous solutions [22], dichloromethane [23], acetonitrile [24, 25]. Though, the influence of metal in the porphyrin cage on the film formation process was not sufficiently investigated yet.

In this paper polyporphyrin films obtained by activated electrochemical deposition. Formation of polyporphyrin films was performed from solutions 2H-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin ( $H_2T(4OHPh)P$ ) and Zn-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin ( $ZnT(4OHPh)P$ ) in dimethyl sulfoxide (DMSO). The formation and morphology kinetics of the films obtained on the basis of the porphyrin ligand and its metal complexes were compared.

### EXPERIMENTAL

#### Procedure of synthesis

$H_2T(4OHPh)P$  was synthesized by the two-step method via demethylation of 2H-5,10,15,20-

tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrins [26, 27] obtained in high yield by condensation of benzaldehydes with pyrrole [28].  $ZnT(4OHPh)P$  was synthesized by refluxing of  $H_2T(4OHPh)P$  in methanol with  $Zn(OAc)_2$  excess for 3-4 hrs. The porphyrins were purified by preparative column chromatography on aluminum oxide (Brockmann activity III). The purified products were studied by thin-layer chromatography (silufol plates), UV-VIS spectrometry (Varian Cary 50 spectrometer) and  $^1H$ -NMR spectrometry (Bruker AVANCE-500 spectrometer) methods. The mass spectra were recorded on a Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF) mass spectrometer. The products characteristics agree quite well with the reported data [29, 30]. The structures of porphyrins under study are shown in the Fig. 1.

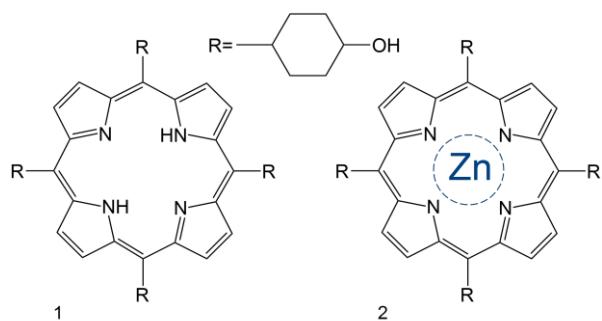


Fig. 1. Structural formulas of porphyrins under study  
Схема 1. Структурные формулы изучаемых порфиринов

#### Electrochemical procedure

Dimethylsulfoxide ( $DMSO \geq 99.5$ , ALDRICH) was purified by zone melting and then stored over molecular sieves in a dry box before use. Tetrabutylammonium perchlorate ( $TBAP \geq 98.0$ , ALDRICH) was purified by recrystallization from ethanol.  $10^{-3} M$  solutions of porphyrins containing  $0.02 M$  TBAP as the supporting electrolyte were prepared by the gravimetric method using the electronic analytical balance «Sartorius» ME215S (the mass determination

error did not exceed 3%). A potentiostat SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France) was used for electrochemical measurements. The experiments were carried out in a three-electrode temperature-controlled ( $25 \pm 0.5$  °C) electrochemical cell in freshly prepared solutions. The saturated calomel electrode (SCE) inserted into the electrochemical cell through the Luggin capillary was used as the reference electrode. The Pt wire was used as an auxiliary electrode.

As the working electrode, we used a polishing Pt strip (the working surface equaled  $1.2\text{ cm}^2$ ) rigidly fixed in the fluoroplastic lid. Before every measurement the active surface of the working electrode was mechanically mirror-polished, degreased with ethanol, etched with a chromic mixture for 20 min, carefully cleaned in distilled water and then in the solution under study. The working electrode was immersed in the cell with the test solution where the potential of the working electrode reached a steady value over 10 min. In order to degas or oxygenate solutions before the electrochemical measurements, argon or oxygen was bubbled through the capillary tube for 30 min. In earlier paper we have shown that in DMSO media the more effective electrochemical deposition of polyporphyrin films was obtained under activation by oxygen [31, 32]. Therefore, in this paper the polyporphyrin films deposition included cycling of the working electrode potential in the oxygenated solutions (to activate the deposition process), then cycling in degassed solutions (to stabilize the resulting film). The deposition process consisted of three stages. Each stage consisted of 10 cycles in the degassed solution and 10 cycles in an oxygenated solution. CV response was recorded at scan rate of 0.02 V/s. The CV data were corrected for Ohmic (iR) losses using the current interruption technique [33].

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements during of polyporphyrin films formation were performed using Solartron SI 1260 analyzer at frequency range from  $10^{-1}$  to  $10^6$  Hz with sinusoidal excitation voltage of 10 mV. We use two-electrode cell for EIS study. The working and auxiliary electrodes were placed at 5 mm opposite to each other. Face of polished Pt wire diameter of 2.5 mm, pressed in teflon sleeve was used as working electrode. Platinized platinum disc 25 mm in diameter was used as auxiliary electrode. Electrochemical cell was connected to the measuring device by two-electrode four-wire scheme to avoid an effect of current-carrying wires. Analysis of EIS data was performed using ZView2 program. Atomic force microscope (AFM) images were obtained using the Solver-47-Pro equipment and processed by a Nova RC software.

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows cyclic voltammograms obtained at polyporphyrin films deposition from DMSO solutions.

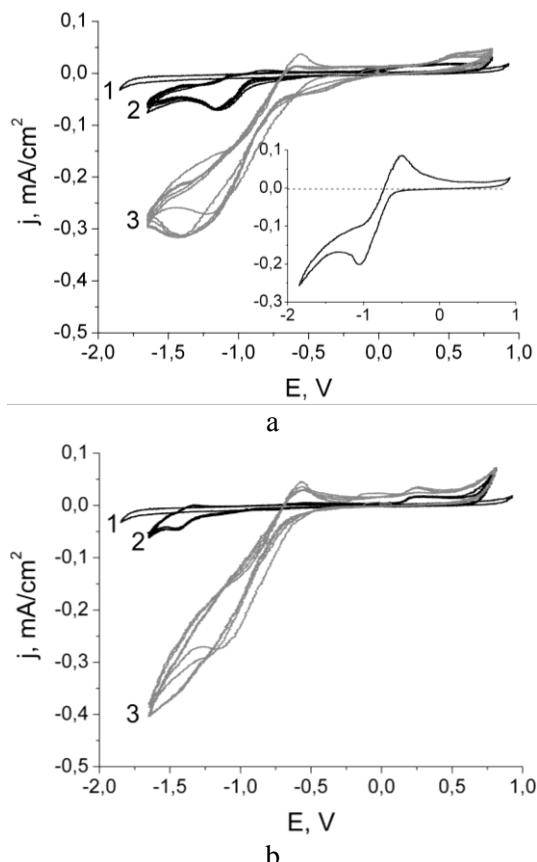


Fig. 2. The electrochemical response of  $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$  (a) and  $\text{ZnT}(4\text{-OHPh})\text{P}$  (b) solutions during potential cycling. Scan rate - 0.02 V/s. 1 - background current; 2 - degassed porphyrin solution; 3 - oxygenated porphyrin solution. The inset shows the oxygen electrochemical response in DMSO without porphyrin  
Рис. 2. Электрохимический отклик растворов  $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$  (а) и  $\text{ZnT}(4\text{-OHPh})\text{P}$  (б) при циклировании потенциала. Скорость развертки потенциала 0.02 В/с. 1 – фоновый ток; 2 – дегазированный раствор порфирина; 3 – насыщенный кислородом раствора порфирина. На вставке представлен электрохимический отклик кислорода в ДМСО при отсутствии порфирина

Degassed solutions CV response (Fig. 2 a, b, curve 2) shows low-intensive wide irreversible oxidation peaks at the potentials more than +0.12 V for the porphyrin ligand and +0.17 V for the metal complex and irreversible reduction peaks with half-wave potential of -1.03 for  $\text{H}_2\text{T}(4\text{OHPh})\text{P}$  and -1.35 V for  $\text{ZnT}(4\text{OHPh})\text{P}$ . The irreversibility of the electrochemical peaks of porphyrins associated with the intramolecular electron transfer following the oxidation or reduction processes [34, 35]. The CV shape is slightly varied from cycle to cycle for the degassed solutions. Oxygenated solutions of porphyrins CV

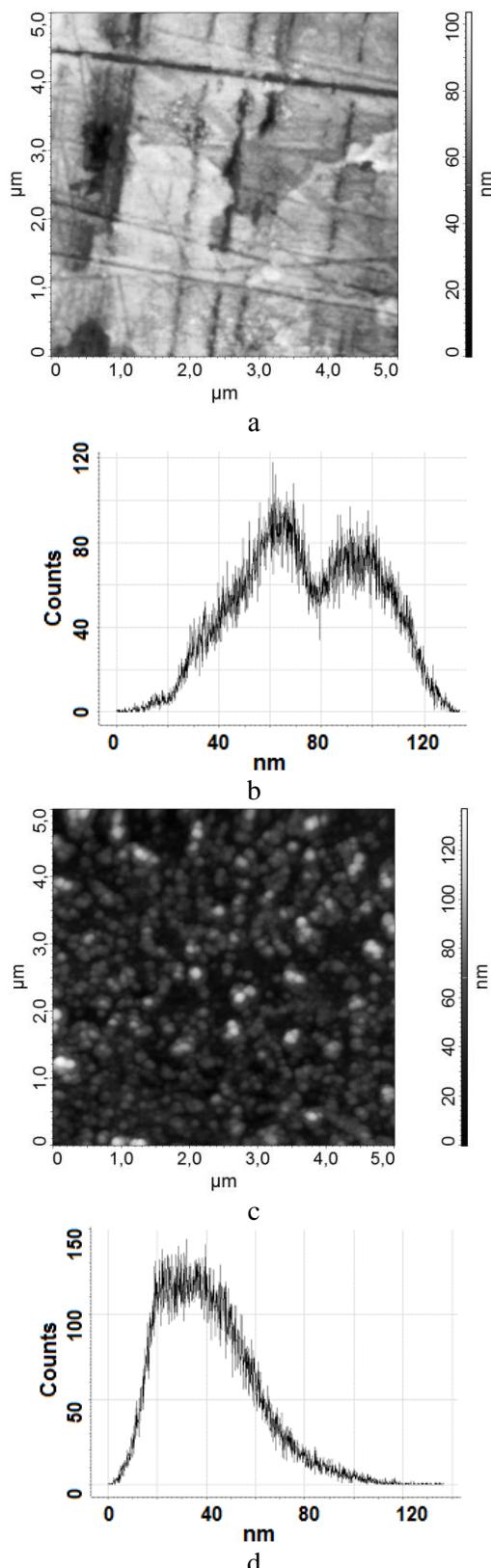


Fig. 3. AFM images of polyporphyrin films ( $H_2T(4OHPh)P$  (a),  $ZnT(4OHPh)P$  (c)) and histograms of heights (inset) of  $H_2T(4OHPh)P$  (b) and  $ZnT(4OHPh)P$  (d)

Рис. 3. АСМ-изображения пленок поли- $H_2T(4OHPh)P$  (а), поли- $ZnT(4OHPh)P$  (с) и гистограммы высот пленок поли- $H_2T(4OHPh)P$ (б), поли- $ZnT(4OHPh)P$ (д)

response (Fig. 2 a, b, curve 3) shows intense irreversible peak of oxygen electroreduction at potentials more negative than -0.5 V. In the absence of porphyrins the electroreduction of oxygen in DMSO is quasi reversible (inset in Fig. 2a) and leads to superoxide anion radicals formation through the one-electron mechanism:  $(O_2^-)$ :  $O_2 + e \rightarrow O_2^-$  [36-39]. At the porphyrins presence the electroreduction of oxygen turn to irreversibility due to an effective interaction of superoxide with porphyrins [40-43]. Additionally CV shape of oxygenated porphyrins solutions is significantly changed from cycle to cycle. The gradual change in CV curves was accompanied with the polyporphyrin film formation on the surface of the working electrode. The resulting film has a golden color and is insoluble in water, alcohol, dichloromethane.

According to AFM images the obtained poly- $H_2T(4OHPh)P$  and poly- $ZnT(4OHPh)P$  films has different morphology (Fig. 3). In the case of poly- $H_2T(4OHPh)P$  (Fig. 3a) there are micro-scratches, typical for polished Pt electrode that indicates a small thickness of the film. The observed growth steps and a histogram of heights with two maximums (Fig. 3b) let us to conclude layered structure of poly- $H_2T(4OHPh)P$  film. Unlike poly- $ZnT(4OHPh)P$  films the structure of the particles forming the poly- $H_2T(4OHPh)P$  films can not be discern at Solver-47- Pro resolution.  $ZnT(4OHPh)P$  surface (Fig. 3c) is formed of round globules with a lateral size of 40-100 nm. The globular structure of the film leads to a heights histogram with a single maximum (Fig. 3d). The substrate microroughnesses can not be seen on the AFM image, due to the large thickness of the films.

EIS study of polyporphyrin films formation was performed in aerated solutions for the stationary potential of the working electrode. The deposition potential had been determined by a preliminary experiment. For this purpose obtained at different potentials of the working electrode EIS data were modeled by Randles-Ershler scheme (Fig. 4) [44]. The calculated polarization resistance values reached a minimum at potential about +0.95 V for  $H_2T(4OHPh)P$  and about +0.8 V for  $ZnT(4OHPh)P$  vs Pt quasireference electrode. These potentials were used at studying of the films formation kinetics via impedance monitoring during the process (Fig. 4) [45].

It is clear to see the difference in Nyquist plots of  $H_2T(4OHPh)P$  and  $ZnT(4OHPh)P$  during the whole experiment. In case of  $H_2T(4OHPh)P$  the Nyquist plots generally are elements of the circle, that allows to suggest a minor contribution of diffusion limitations in the electrode process. In case of  $ZnT(4OHPh)P$  elements of the circles come to a slop

lines at frequencies ~1.5 Hz which indicates mixed kinetic-diffusion control. Comparison of process parameters was carried out using Randles-Ershler equivalent circuit. Equivalent circuit included resistance of the solution  $R_s$ , the polarization resistance  $R_p$ , Warburg element  $W$  and an element of constant phase  $Q$  (Fig. 4). Elements  $W$  and  $Q$  are elements with distributed parameters and are determined by several characteristics.

$$\text{Element } Q: Q = \frac{1}{A \cdot (i\omega)^n} \quad (1)$$

where  $A$  – independent of frequency pre-exponential factor;  $n$  – index extent determined with the nature of the frequency dependence ( $1 < n < -1$ )  $i$  – imaginary unit;  $\omega = 2\pi f$  – circular frequency. Element  $Q$  is capacitive type for  $n$  close to 1 and one is diffusion type for  $n$  close to  $n=0.5$ .

$$\text{Warburg element: } W = \frac{W_R \cdot \tanh(iB\omega)^p}{(iB\omega)^p}, \quad (2)$$

where  $W_R$  – diffusion mass transfer resistance;  $B$  – characteristic time of diffusion transfer;  $p$  – the dimensionless exponent which can take values from 0 to 1.

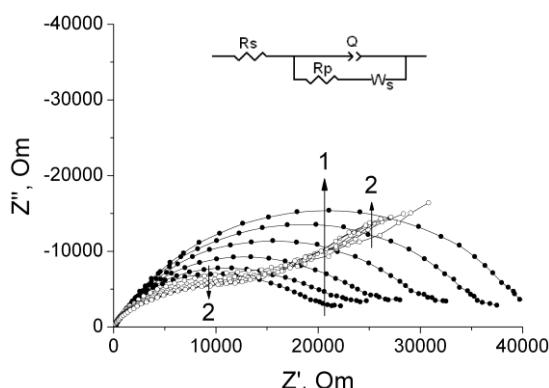


Fig. 4. Nyquist plots changing for  $H_2T(4OHPh)P$  (•) and  $ZnT(4OHPh)P$  (○) films deposition. The time points are 10, 20, 30, 40, 50 and 60 min, the arrows 1- ( $H_2T(4OHPh)P$ ) and 2- ( $ZnT(4OHPh)P$ ) show the directions of plots displacement over time  
Рис. 4. Изменение диаграммы Найквиста при осаждении пленок  $H_2T(4OHPh)P$  (○, 1),  $ZnT(4OHPh)P$  (•, 2). Моменты времени 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин. Стрелками указаны направления смещения годографов с течением времени

High precision of fitting of EIS data and small quantity of statistical criterion  $\chi^2$  (about  $10^{-4}$ ) provides the accuracy of applied model.

The obtained at the fitting values  $n$  of the  $Q$  element are in the range of 0.73 to 0.81 for  $H_2T(4OHPh)P$  and  $ZnT(4OHPh)P$ . It points to the capacitive type of interphase boundary and allows to calculate the "true capacitance" ( $C$ ) of the interface by the ratio of (3) [46]:

$$C = (A \cdot R_p)^{1/n} / R_p \quad (3)$$

Results of fitting and calculations are presented in Table.

**Table 1**  
**Model characteristics of impedance at different times of deposition of  $H_2T(4OHPh)P$  and  $ZnT(4OHPh)P$  films on Pt electrode**

**Таблица. Характеристики импеданса при различных временах осаждения  $H_2T(4OHPh)P$  и  $ZnT(4OHPh)P$  на Pt электроде**

Time, min	$A \cdot 10^6$	$n$	$R_p, \Omega$	$W_R, \Omega$	$B, \text{с}$	$p$	$C, \mu\text{F}$
$H_2T(4OHPh)P$							
5	2.62	0.81	16973	5079	5.53	0.38	1.28
10	2.82	0.80	18474	7493	7.68	0.34	1.32
15	2.74	0.80	19023	9743	11.11	0.32	1.28
20	2.75	0.79	21005	7412	5.13	0.40	1.28
30	2.52	0.78	25846	4758	3.38	0.54	1.17
40	2.24	0.78	31732	2426	2.71	0.68	1.06
50	2.05	0.78	37231	733	2.18	0.83	1.00
60	1.92	0.79	41843	324	2.56	0.91	0.97
$ZnT(4OHPh)P$							
5	2.65	0.78	12244	63173	17.31	0.39	1.03
10	2.39	0.80	13155	82876	28.97	0.41	1.01
15	2.85	0.78	12418	68663	20.66	0.41	1.09
20	3.02	0.77	12039	67302	21.22	0.41	1.12
30	3.44	0.75	12214	58476	16.11	0.43	1.20
40	3.68	0.74	11821	56632	15.89	0.43	1.25
50	4.07	0.73	11663	53251	14.84	0.43	1.32
60	4.15	0.73	11128	51453	14.60	0.43	1.32

The data analysis shows a slight effect of diffusion on the electrode process ( $W_R \ll R_p$ ) for  $H_2T(4OHPh)P$ . It leads to low accuracy of the calculated diffusion characteristics in the case of  $H_2T(4OHPh)P$  and does not allow us to compare the diffusion behavior of  $H_2T(4OHPh)P$  and  $ZnT(4OHPh)P$ .

Parameter  $R_p$  characterizes the rate of electron transfer at interface and it was close for both studied porphyrins for the initial time. There are no significant changes in this parameter over time for  $ZnT(4OHPh)P$ . Since the formation of the poly- $ZnT(4OHPh)P$  film in the experiment is confirmed, it means a high probability of charge transfer through the deposited layer and sufficient conductivity of the film forming. In contrast to poly- $ZnT(4OHPh)P$  film formation the  $R_p$  parameter increases by 2.5 times during the experiment for  $H_2T(4OHPh)P$ . This change in polarization resistance clearly points to the passivation of the working electrode surface as a result of the formation of the poly- $H_2T(4OHPh)P$  surface film. Apparently, the surface passivation is a reason of thinness of  $H_2T(4OHPh)P$  film that could be seen at AFM (Fig. 3).

The "true capacitance" value extrapolates the interface properties to the ideal plane capacitor prop-

erties. Parameter C depends on the plate area (area of contact between the phases varied due to changing in the morphology of the surface layer) and distance between opposite charges (the distribution of charges in the interfacial layer). According to Table in the case of poly-H<sub>2</sub>T(4OHPh)P film formation “true capacitance” is close to a constant value during the 20 min, then decreases. In the case of poly-ZnT(4OHPh)P film formation “true capacitance” is constant initially, close to a constant value during the 10 min, then increases. The set of parameters changes over time indicates film formation staging for the both porphyrins. The decreasing in “true capacitance” in the case H<sub>2</sub>T(4OHPh)P may be explained by poorly conducting surface film forming which increases the distance between free charges in interfacial double layer. The capacity increasing in the case ZnT(4OHPh)P indicates an increasing in the specific electrode surface area during the film formation. Thus, in the case of poly-ZnT(4OHPh)P film growth the “true capacitance” values indicate extended surface of interfacial boundary forming. The parameter n can be interpreted in term of fractal dimension of electrode surface [47, 48]. Decreasing in n during the film deposition indicates fractal dimension increasing and formation of a more extended surface also.

## CONCLUSION

We have shown the ability of obtain the electrochemically deposited poly-hydroxyphenylporphyrin films in DMSO media. On the one hand, the increasing in solvents number allows improving the variability of electrochemical method. On the other hand, DMSO solution has low toxicity that leads to safe practice of films deposition. Films were formed via activated by dissolved oxygen electrochemical oxidation of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin and its Zn complex. The influence of metal atom in the macrocycle cage on deposition kinetics and properties of the resulting film was demonstrated. It was found in the case of H<sub>2</sub>T(4OHPh)P the electrode surface is passivated while film formation that leads to small thickness and a layered structure. At the electrochemical deposition of polymer films ZnT(4OHPh)P the surface is not passivated and it allows to obtain sufficiently thick films with a globular structure.

## Acknowledgements

The authors thank the upper Volga region centre of physic-chemical research (G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences) for technical support, the Russian Foundation for Basic Research research (grant 15-43-03006) for partial financial support.

## REFERENCES

1. Chehg N., Kemna C., Goubert-Renaudin S., Wieckowski A. Reduction reaction by porphyrin-based catalysts for fuel cells. *Electrocatal.* 2012. V. 3. P. 238-251.
2. Hod I., Sampson M.D., Deria P., Kubiak C.P., Farha O.K., Hupp J.T. Fe-porphyrin-based metal-organic framework films as high-surface concentration, heterogeneous catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 6302-6309.
3. Paske A.C., Gunsch M.J., O'Donnell J.L. Electropolymerized Ultrathin Chromophore Films for VOC Sensing. *ECS Transactions.* 2011. V. 35. P. 29-34.
4. Lvova L., Natale C.D., Paolese R. Porphyrin-based chemical sensors and multisensor arrays operating in the liquid phase. *Sensors and Actuators B.* 2013. V. 179. P. 21-31.
5. Khaderbad M.A., Tjoa V., Rao M., Phandripande R., Madhu S., Wei J., Ravikanth M., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Rao V.R. Fabrication of unipolar graphene field-effect transistors by modifying source and drain electrode interfaces with zinc porphyrin. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. P. 1434-1439. DOI: 10.1021/am201691s.
6. Hoang M.H., Choi D.H., Lee S.J. Organic field-effect transistors based on semiconducting porphyrin single crystals. *Synthetic Metals.* 2012. V. 162. P. 419-425. DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.01.005.
7. Zhou J., Liu Q., Feng W., Sun Y., Li F. Upconversion luminescent materials: advances and applications. *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 395-465. DOI: 10.1021/cr400478f.
8. El-Nahass M.M., Farag A.A.M., El-Metwally M., Abu-Samaha F.S.H., Elesh E. Structural, absorption and dispersion characteristics of nanocrystalline copper tetraphenyl porphyrin thin films. *Synthetic Metals.* 2014. V. 195. P. 110-116. DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.05.013.
9. Gervaldo M., Funes M., Durantini J., Fernandez L., Fungo F., Otero L. Electrochemical polymerization of palladium (II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl)porphyrins: Its applications as electrochromic and photoelectric materials. *Electrochimica Acta.* 2010. V. 55. P. 1948-1957. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.014.
10. Durantini J., Morales G.M., Santo M., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich T., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. *Organic Electronics.* 2012. V. 13. P. 604-614. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.01.004.
11. Solar Cells - Dye-Sensitized Devices. Ed. Prof. Kosyachenko L.A. In Tech. 2011. 492 p.
12. Suarez M.B., Durantini J., Otero L., Dittrich T., Santo M., Milanesio M.E., Durantini E., Gervaldo M. Electrochemical Generation of Porphyrin-Porphyrin and Porphyrin-C60 Polymeric Photoactive Organic Heterojunctions. *Electrochimica Acta.* 2014. V. 133. P. 399-406. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.011.
13. Day N.U., Wamser C.C., Walter M.G. Porphyrin polymers and organic frameworks. *Polym. Int.* 2015. V. 64. P. 833-857. DOI: 10.1002/pi.4908.
14. Drain C.M., Varotto A., Radivojevic I. Self-organized porphyrinic materials. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 1630-1658. DOI: 10.1021/cr8002483.
15. Pop S.D., Kate S.P., Rappich J., Hinrichs K. Tunable optical constants of thermally grown thin porphyrin films on silicon for

- photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2014. V. 127. P. 169-173. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.04.032.
16. **Giancane G., Valli L.** State of art in porphyrin langmuir-blodgett films as chemical sensors. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012. V. 171–172. P. 17-35. DOI: 10.1016/j.cis.2012.01.001.
  17. **Yoshida T., Zhang J., Komatsu D., Sawatani S., Minoura H., Pauporte T., Lincot D., Oekermann T., Schlettwein D., Tada H., Wohrle D., Funabiki K., Matsui M., Miura H., Yana H.** Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films. *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 17–43. DOI: 10.1002/adfm.200700188.
  18. Modern Electroplating. Schlesinger M., Paunovic M. (Eds). John Wiley & Sons, Inc. 2010. 736 p.
  19. **Bettelheim A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W.** Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins. *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 1009-1017. DOI: 10.1021/ic00254a011.
  20. **Walter M.G., Wamser C.C.** Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 7563-7574. DOI: 10.1021/jp910016h.
  21. **Durantini J., Otero L., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Gervaldo M.** Electrochemical oxidation-induced polymerization of 5,10,15,20-tetrakis[3-(N-ethylcarbazoyl)]porphyrin (P-CBZ). Formation and characterization of a novel electroactive porphyrin thin film. *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 4126-4134. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.111.
  22. **Hrbáč J., Gregor Č., Machová M., Králová J., Bystroně T., Číž M., Lojek A.** Nitric oxide sensor based on carbon fiber covered with nickel porphyrin layer deposited using optimized electropolymerization procedure. *Bioelectrochemistry*. 2007. V. 71. P. 46. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2006.09.007.
  23. **Murugan A., Nagarajan E.R., Manohar A., Kulandaisamy A., Lemtur A., Muthulakshmi L.** Synthesis and electrochemical studies on oxidative products of vanadyl meso-5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin. *Int. J. Chem. Tech.* 2013. V. 5. P. 1646.
  24. **Humphrey J., Kuciauskas D.** Charge-transfer states determine iron porphyrin film third-order nonlinear optical properties in the near-ir spectral region. *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 12016. DOI: 10.1021/jp0485643.
  25. **Quan Y., Xue Z., Wu B., Qi H., Liu D.** Determination of explosives based on novel type of sensor using porphyrin functionalized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. V. 88. P. 396. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.020.
  26. **Milgrom L.R.** Synthesis of some new tetra-arylporphyrins for studies in solar energy conversion. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. 1983. P. 2535-2539. DOI: 10.1039/p19830002535.
  27. **Syrbu S.A., Semeykin A.S.** Synthesis of (hydroxyphenyl)porphyrins. *Zhurn. Org. Khim.* 1999. V. 35. P. 1262-1265 (in Russian).
  28. **Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Improved method for synthesis of substituted tetraphenylporphyrins. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1986. V. 22. P. 629-632. DOI: 10.1007/BF00575244.
  29. **Rumyantseva V.D., Gorshkova A.S., Mironov A.F.** Improved Method of 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrins Synthesis. *Macroheterocycles*. 2013. V. 6. P. 59-61. DOI: 10.6060/mhc130222r.
  30. **Rojkiewicz M., Kus P., Kozub P., Kempa M.** The synthesis of new potential photosensitizers [1]. Part 2. Tetrakis(hydroxyphenyl)porphyrins with long alkyl chain in the molecule. *Dyes and Pigments*. 2013. V. 99. P. 627-635. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.06.029.
  31. **Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I.** poly-aminophenylporphyrin film formation activated by superoxide anion radicals. *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. P. 259-265. DOI: 10.6060/mhc150662k.
  32. **Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Shilov A.N., Parfenyuk V.I.** Synthesis and property of semiconductor films of poly-5,10,15,20-tetrakis (4'-aminophenyl) porphyrin. *Perspektivnye materialy*. 2016. N 5. P. 33-40 (in Russian).
  33. **Taylor S.R., Scribner L.L.** The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 1990.
  34. **Morehouse K.M., Sipe H.J.JR., Mason R.P.** The one-electron oxidation of porphyrins to porphyrin pi-cation radicals by peroxidases: An electron spin resonance investigation. *Archives of biochemistry and biophysics*. 1989. V. 273. P. 158-164.
  35. **Zhu W., Sintic M., Ou Z., Sintic P.J., McDonald J.A., Brotherhood P.R., Crossley M.J., Kadish K.M.** Electrochemistry and spectroelectrochemistry of  $\beta,\beta'$ -fused quinoxalinoporphyrins and related extended bis-porphyrins with Co(III), Co(II), and Co(I) central metal ions. *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 1027-1038. DOI: 10.1021/ic901851u.
  36. **Sawyer D.T., Roberts J.L.J.** Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes. *Electroanal. Chem.* 1966. N 12. P. 90-101.
  37. **Fujinaga T., Isutsy K., Adachi T.** Polarographic studies of dissolved oxygen in dimethylsulphoxide-water mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1969. V. 42. P. 140-145. DOI: 10.1246/bcsj.42.140.
  38. **Islam M.M., Okajima T., Ohsaka T.** In situ CCD video and voltammetric studies on enhanced cathodic peak observed at a hanging mercury drop electrode during consecutive two one-electron redox reactions in aprotic solutions. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 618. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.02.013.
  39. **Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M., Plichta E.J., Hendrickson M.A.** Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem.* 2010. V. 114. P. 9178-9186. DOI: 10.1021/jp102019y.
  40. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Estimation of antioxidant activity of tetrakis(p-aminophenyl)-porphine regard to superoxide ions by voltammetry method. *Macroheterocycles*. 2013. V. 6. P. 334-339. DOI: 10.6060/mhc131057k.
  41. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Substituent position influence on the electrochemical properties and antioxidant activity of tetra(aminophenyl)porphyrins. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2014. V. 18. P. 585-593. DOI: 10.1142/S108842461450031X.
  42. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** The coulometric approach to the superoxide scavenging activity determination: the case of porphyrin derivatives influence on oxygen electroreduction. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2015. V. 19. P. 1053-1062. DOI: 10.1142/S1088424615500807.

43. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach. *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 772. P. 80-88. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.024.
44. **Sluyters-Rehbach M.** Physical and biophysical chemistry division commission on electrochemistry. *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 1831.
45. **Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Effect of anodic potential on process of formation of polyporphyrin film in solutions of tetrakis(p-aminophenyl)porphin in dichloromethane. *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. P. 429–437. DOI: 10.1134/S1023193514050073.
46. **Jovic V.D., Jovic B.M.** EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl. *J. Electroanal. Chem.* 2003. V. 541. P. 1-11. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01309-8.
47. **Nyikos L., Pajkossy T.** Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochim. Acta.* 1985. V. 30. P. 1533-1540. DOI: 10.1016/0013-4686(85)80016-5.
48. **Liu S.H.** Fractal model for the ac response of a rough interface. *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 529-532. DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.529.

Поступила в редакцию 28.09.2016  
Принята к опубликованию 07.11.2016

Received 28.09.2016  
Accepted 07.11.2016

**Для цитирования:**

Иванов Е.В., Краснов А.В., Петровская С.Г. Некоторые термодинамические характеристики «тиомебикара» (2,4,6,8-тетраметилдитиогликольурила). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 40–44.

**For citation:**

Ivanov E.V., Krasnov A.V., Petrovskaya S.G. Some thermodynamic characteristics of «thiomebicar» (2,4,6,8-tetramethylthioglycoluril). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 40–44.

УДК 547.495.3+544-971

**Е.В. Иванов, А.В. Краснов, С.Г. Петровская**

Евгений Викторович Иванов (✉), Светлана Григорьевна Петровская

Лаборатория термодинамики неэлектролитов и биологически активных веществ, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: evi@isc-ras.ru (✉), evi\_ihrras@mail.ru (✉), sgp@mail.ru

Александр Викторович Краснов

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: kracnov@list.ru

**НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ «ТИОМЕБИКАРА»  
(2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛДИТИОГЛИКОЛЬУРИЛА)**

*Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии (в сочетании с эндоцентрическим методом Кнудсена) определены энталпийные характеристики процессов плавления и сублимации перспективного биоактивного препарата «тиомебикар» (2,4,6,8-тетраметилдитиогликольурил). Проведен сравнительный анализ полученных данных с таковыми для известного лекарственного средства «мебикар» (2,4,6,8-тетраметилгликольурил) – карбонильного аналога с выраженным транквилизирующим действием.*

**Ключевые слова:** 2,4,6,8-тетраметилдитиогликольурил, температура плавления, теплота плавления, стандартная энталпия сублимации

УДК 547.496.3+544-971

**E.V. Ivanov, A.V. Krasnov, S.G. Petrovskaya**

Evgeniy V. Ivanov (✉), Svetlana G. Petrovskaya

Laboratory of Thermodynamics of Non-electrolytes and Biologically Active Substances, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: evi@isc-ras.ru (✉), evi\_ihrras@mail.ru (✉), sgp@mail.ru

Aleksandr Viktorovich Krasnov

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: kracnov@list.ru

## SOME THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF «THIOMEBICAR» (2,4,6,8-TETRAMETHYLDITHIOLYCOLURIL)

*Using the differential scanning calorimetry and mass spectrometry (in combination with a Knudsen effusion method), the enthalpies of fusion and sublimation for the promising bioactive preparation «thiomebicar» (2,4,6,8-tetramethyldithioglycoluril) have been estimated. A comparative analysis of the obtained data with those for the well-known pharmaceutical «mebicar» (2,4,6,8-tetramethylglycoluril), being a full carbonyl-substituted analogue possessing the pronounced tranquilizing effect, has been carried.*

**Key words:** 2,4,6,8-tetramethyldithioglycoluril, melting point, fusion heat, sublimation standard enthalpy

### INTRODUCTION

The heterocyclic molecules of a general formula  $(CH_2)_2[(NR)_2CX]_2$  where R  $\equiv$  H or Alk and X  $\equiv$  O or S, consisting of two close-to-planar five-membered rings and HC-CH-bridging (glyoxalic) moiety, are known as N-alkyl-substituted glycoluril or thioglycoluril derivatives [1-3]. Among them, N-tetra-substituted compounds are considered to be the most active [4, 5]. They have found plenty of useful applications including the design and preparation of pharmaceuticals. Let us say, the commercial drug *mebicar* (*adaptol*) based on 2,4,6,8-tetramethylglycoluril is well-known daytime tranquilizer [6, 7]. The properties of N-tetramethylated dithioglycoluril or *thiomebicar* (see in Figs. 1a,b) are still poorly studied although this compound seems not less interesting with scientific and applied viewpoints.

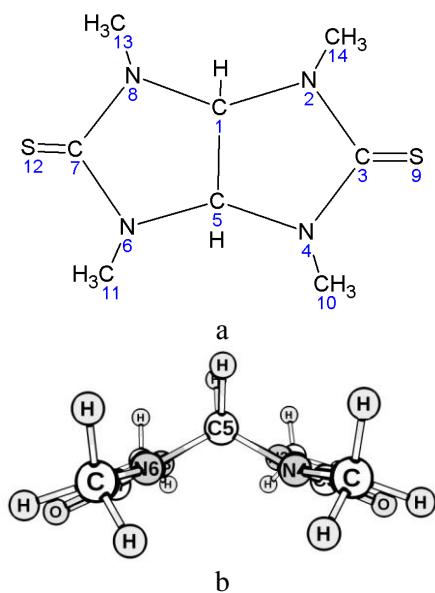


Fig. 1. Molecular structures of the thiomebicar (a) and mebicar (b): a projection, being parallel to the bicycle plane)  
Рис. 1. Структуры молекул тиомебикара (а) и мебикара (б): вид проекции, параллельной плоскости бицикла)

There are evidences that the substitution of carbonyl oxygen by sulphur in bioactive compounds leads often to increasing their activity (e.g., pharmaceutical *piracetam* is less psychotropically active than its thioanalog [8]). In accordance with the data derived using the program of “Prediction of Activity Spectra for Substances” (PASS) [9], the probability to detect the pharmacological activity for thiomebicar is also very high:  $P_a = 0.80 - 0.95$ . Meanwhile, the lack of reliable data on its thermodynamic properties in both the crystalline and dissolved state does not allow identifying the interaction-related peculiarities of pharmacophore centers (hydrophobic and donor-accepting groups) of a molecule in question.

Seen in this light, we consider it would be interesting to assess the influence of  $C=O \rightarrow C=S$  substitution on some thermodynamic characteristics (such as the molar enthalpies of sublimation,  $\Delta_{sub}H_n^0$ , and fusion,  $\Delta_{fus}H_n^0$ , as well as melting point,  $t_{m.p.}$ ) of N-tetramethylglycoluril, based on the previously derived data for mebicar [10]. Immediately prior to discussing the obtained results, it should be noted also that there are several names for the title compound. Its agreed-upon (in the literature) name is 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dithione or tetramethylated bicyclic bisureas (*bis*-tioureas) of the octane series (see Figs. 1a,b), while the IUPAC naming is 1,3,4,6-tetramethyl-tetrahydro-imidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1H,3H)-dithione [2, 3, 11]. Hence, further for simplicity, we will stick with a trivial (commercial) name of each of the compounds being compared.

### EXPERIMENTAL

The tiomebicar or mebicar-S<sub>2</sub> sample ( $C_8H_{14}N_4S_2$ ; molar mass:  $230.3589\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was synthesized in the Laboratory of nitrogen-containing compounds of N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS (Moscow) according to the

procedure [2]: by way of reaction of mebicar with a Lawesson's reagent under the influence of heating and stirring. The product yield was not less than 70%. The synthesized sample was recrystallized from absolute ethanol (Fluka puriss, mass fraction purity > 0.998) with further drying for 24 h under reduced (down to ~ 10 Pa) pressure at  $t = 70$  °C to constant mass. The sample purity, being checked using a HPLC method, was 99.5 mol %, with the residual water content (according to a Karl-Fischer titration method) about of 0.007 wt %. Additionally, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of thiomebicar was measured for the first time on a Bruker AM 300 MHz (as well as 75 MHz) spectrometer in  $\text{DMSO}-d_6$  at  $T = 300$  K. Being derived by such way, the chemical shifts ( $\delta/\text{ppm}$ ) were: 3.23 (s, 12 H, 4 Me), 5.69 (s, 2 H,  $\text{CH}-\text{CH}$ ) {as well as 33.96 (Me), 77.80 ( $\text{CH}-\text{CH}$ ), 181.99 (C=S), respectively}.

The determination of sublimation enthalpy was carried out by a Knudsen's effusion method with mass-spectrometric control of vapor phase. Magnetic mass spectrometer MI 1201 ("SELMI", Ukraine) adapted for effusion experiments in the temperature range from 273 K to 1500 K was used for this purpose. A detailed description of the apparatus as well as experimental procedure has been reported previously [12]. Here we will only note that the resolution of the instrument allowed the determination of the mass number for ions with an accuracy of  $\pm 2$  amu within a range of (2 to 850) amu at accelerating voltage of 5 kV. Herewith a sample of (50 to 100) mg was evaporated from a molybdenum cylindrical effusion cell with the ratio of "vaporization surface square to effusion orifice square" being equal to ~1000. Choosing the optimal temperature range for mass-spectroscopic measurements was performed proceeding from thermal analysis of the thiomebicar specimen by means of a multipurpose differential scanning calorimeter DSC 204 F1 "Phoenix" (Netzsch-Gerätebau GmbH, Germany). Data on  $\Delta_{\text{fus}}H_n^0$  and  $t_{\text{m.p.}}$  derived from heating curves in the melting region were estimated (for both the title compound and mebicar) with the expanded uncertainty of  $\pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , respectively (at a 95% level of confidence).

## RESULTS AND DISCUSSION

The thermal measurements showed that the fusion of thiomebicar sample occurs in a very narrow temperature range, being (236.9 to 243.4) °C without the decomposition process, at  $t_{\text{m.p.}} = 240.15$  °C. By processing (integrating) of DSC melting curve, the value of  $\Delta_{\text{fus}}H_n^0 = 23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for thiomebicar has been derived. In the case of mebicar, the considered quanti-

ties were estimated to be 228.15 °C and  $19.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. That is, on going from *N*-tetraalkyl-substituted glycoluril to its thioanalog, there is a tendency to increase in heat of fusion (by ~4.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) at insignificantly growing temperature of the given process. This fact may be connected with a greater thermal stability of the crystal structure of the latter, probably, due to the formation of stronger bonds in the molecular packing. It is worth noticing that the C—H···O(S)-contacts play a great role in the formation of both crystal kinds [4, 11]. According to the inferences presented in [13], in spite of the common view that S···H bonds are weaker than O···H bonds, the total interaction energies are likely the same in the region of carbonyl and thionil groups. The point is that, in contrast to ureas, the thiourea's C—N bond is enhanced, while the polarity of C—S bond increases. However, in the case of comparison of bicyclic *bis*ureas with *bis*thioureas the configuration factor is crucial. Due to rigidity of the heterocyclic core and annelated *cis*-fusion of five-membered rings, the mebicar and thiomebicar molecules adopt a conformation of a "half-open book" [4, 10, 14] (Fig. 1b). One can assume that the structure packing of thiomebicar is more "suited" for intermolecular contacts including H-bonding.

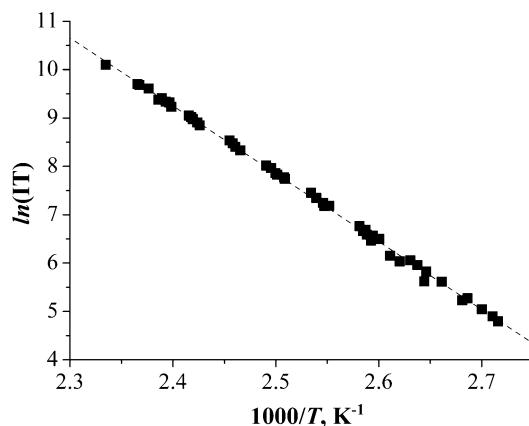


Fig. 2. The  $\ln(\text{IT})$  against  $1/T$  for thiomebicar  
Рис. 2. Зависимость  $\ln(\text{IT})$  от  $1/T$  для тиомебикара

From this viewpoint, the  $\Delta_{\text{sub}}H_n^0$  quantity is more sensitive to the energy state of heterocyclic structures being compared. As follows from Fig. 2, the  $\ln(\text{IT}) - 1/T$  function (where I is the measured ion currents for each species and T is temperature of the Knudsen cell) for thioglycoluril is quite well approximated by straight line. The ionic fragments were found to have the temperature coefficients of sublimation being identical with parent ion. No hysteresis in the ion intensity for trends of increasing and decreasing temperature was observed. This circumstance

proves that thermodynamic equilibrium was established in the effusion cell.

The  $\Delta_{\text{sub}}H_n^0(T)$  values were derived from the linear slope:  $B = \Delta_{\text{sub}}H_n^0(T)/R$  (see Fig. 2). The analysis carried out using the modified Kirchhoff's equation [12] showed that the value of  $\Delta_{\text{sub}}H_n^0(298.15 \text{ K}) = (116.3 \pm 2.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  for the title compound virtually (within an error limit) does not differ from the mean-weighted value of sublimation enthalpy in the temperature range studied. Previously [10], the value of  $\Delta_{\text{sub}}H_n^0(298.15 \text{ K}) = (108.6 \pm 2.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  for mebicar was derived in the same way. The data obtained are confirmed that the  $\text{C=O} \rightarrow \text{C=S}$  substitution in the molecules of *N*-tetramethylglycoluril leads to strengthening of its crystalline structure. Herewith, despite the slight difference in  $\Delta_{\text{sub}}H_n^0$  (being by 7% only), there is a phenomenally sharp decrease (almost four orders of magnitude!) in solubility of a heterocycle in water on going from mebicar to thiomebicar. Suffice it to say that if the solubility of the former

attains *ca.* 5 mol·(kg solvent)<sup>-1</sup>, the latter is virtually insoluble in aqueous media. Such an unusual situation did not observe previously at studying the dissolution of open-chain or monocyclic urea derivatives and their thioanalogues. This circumstance requires further investigation.

### Acknowledgements

We are grateful to Prof. A.N. Kravchenko and Dr. V.V. Baranov (N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow) for assistance in synthesis, purifying and identifying of the thiomebicar sample.

All mass-spectroscopic experiments in the given work were supported by the grant from the Ministry of Education and Science of Russian Federation.

The heats of fusion (melting points) were measured using the equipment of the "The Upper-Volga Regional Centre of Physicochemical Researches" (located at the G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia).

### ЛИТЕРАТУРА

- Grillon E., Gallo R., Pierrot M., Boileau J., Wimmer E. Isolation and X-ray structure of intermediate dihydroxyimidazolidine (DHI) in the synthesis of glycoluril from glyoxal and urea. *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. N 9. P. 1015-1016. DOI: 10.1016/0040-4039(88)85322-X.
- Cow C.N., Harrison P.H.M. A Facile preparation of thioglycolurils from glycolurils, and regioselectivity in thioglycoluril template-directed crossed-Claisen condensations. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. N 25. P. 8834-8840. DOI: 10.1021/jo9713823.
- Baranov V.V., Nelyubina Yu.V., Kravchenko A.N., Kolotyrkina N.G., Biriukova K.A. New access to thioglycolurils by condensation of 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones(thiones) with HSCN. *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 44. P. 6085-6088. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.09.071.
- Dekaprilevich M.O., Suvorova L.I., Khmelnitskii L.I. 1,6-Dimethyltetra-hydroimidazo[4,5-d]-imidazole-2,5(1H,6H)-dione monohydrate. *Acta Cryst.* 1994. V. C50. N 12. P. 2056-2058. DOI: 10.1107/S0108270194004555.
- Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K. Standard volumetric properties of tetra-N-ethylglycoluril (Bicaret) in ordinary and heavy water at temperatures from (278.15 to 318.15) K and ambient pressure. *J. Chem. Eng. Data.* 2015. V. 60. N 7. P. 2079-2089. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00154.
- Вальдман А.В., Заиконникова И.В., Козловская М.М., Зимакова И.Е. Исследование спектра психотропного действия мебикара. *Бюлл. экспер. биол. мед.* 1980. Т. 89. № 5. С. 568-570.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина. 1993. С. 99.
- Сергеев В.Н., Артамкин С.А., Бауков Ю.И. К синтезу тиоаналога пирацетама и его S-изомера. *Журн. общей химии.* 1992. Т. 62. № 3. С. 714-715.
- Фильц О.А., Поройков В.В. Конструирование молекул с заданными свойствами с использованием библиотек структурных фрагментов. *Успехи химии.* 2012. Т. 81. № 2. С. 158-174.

### REFERENCES

- Grillon E., Gallo R., Pierrot M., Boileau J., Wimmer E. Isolation and X-ray structure of intermediate dihydroxyimidazolidine (DHI) in the synthesis of glycoluril from glyoxal and urea. *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. N 9. P. 1015-1016. DOI: 10.1016/0040-4039(88)85322-X.
- Cow C.N., Harrison P.H.M. A facile preparation of thioglycolurils from glycolurils, and regioselectivity in thioglycoluril template-directed crossed-Claisen condensations. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. N 25. P. 8834-8840. DOI: 10.1021/jo9713823.
- Baranov V.V., Nelyubina Yu.V., Kravchenko A.N., Kolotyrkina N.G., Biriukova K.A. New access to thioglycolurils by condensation of 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones(thiones) with HSCN. *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 44. P. 6085-6088. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.09.071.
- Dekaprilevich M.O., Suvorova L.I., Khmelnitskii L.I. 1,6-Dimethyltetra-hydroimidazo[4,5-d]-imidazole-2,5(1H,6H)-dione monohydrate. *Acta Cryst.* 1994. V. C50. N 12. P. 2056-2058. DOI: 10.1107/S0108270194004555.
- Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K. Standard volumetric properties of tetra-N-ethylglycoluril (Bicaret) in ordinary and heavy water at temperatures from (278.15 to 318.15) K and ambient pressure. *J. Chem. Eng. Data.* 2015. V. 60. N 7. P. 2079-2089. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00154.
- Val'dman A.V., Zaikonnikova I.V., Kozlovskaya M.M., Zimakova I.E. A study of the spectrum of psychotropic action of Mebicar. *Bull. Exp. Biol. Med.* 1980. V. 89. N 5. P. 621-624. DOI: 10.1007/BF00835799 (in Russian).
- Mashkovskii M.D. Pharmaceuticals. M.: Meditsina. 1993. P. 99 (in Russian).
- Sergeev V.N., Artamkin S.A., Baukov Yu.I. Synthesis of thioanalog of piracetam and its S-isomer. *J. Gen. Chem. USSR.* 1992. V. 62. N 3. P. 592-593.
- Filz O.A., Poroikov V.V. Fragment-based lead design. *Usp. Khimii.* 2012. V. 81. N 2. P. 158-174. DOI: 10.1070/RC2012v081n02ABEH004222 (in Russian).

10. Абросимов В.К., Краснов А.В., Жабанов Ю.А., Иванов Е.В. Молекулярная структура и энталпия сублимации 2,4,6,8-тетраметилгликольурила – лекарственно-го препарата «Мебикар». *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 3-5.
11. Ерес'ко В.А., Епишина Л.В., Лебедев О.В., Повстяной М.В., Хмельницкий Л.И., Новиков С.С. Исследование в области химии бициклических мочевин. Сообщение 3. Синтез 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3-тионов-7. *Изв. акад. наук СССР. Сер. хим.* 1980. №7. С. 1594-1596.
12. Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Girichev G.V. Enthalpy of sublimation of natural aromatic amino acids determined by Knudsen's effusion mass spectrometric method. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 74. P. 221-226. DOI: 10.1016/j.jct.2014.02.003.
13. Badea E., Della Gatta G., Józwiak M., Giancola C. Hydration of thiourea and mono-, di-, and tetra-N-alkylthioureas at infinite dilution: A thermodynamic study at a temperature of 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. N 12. P. 4778-4785. DOI: 10.1021/je2007742.
14. Атавин Е.Г., Голубинский А.В., Кравченко А.Н., Лебедев О.В., Вилков Л.В. Электронографическое исследование молекулы мебикара. *Журн. структ. химии.* 2005. Т. 46. № 3. С. 430-434.
10. Abrosimov V.K., Krasnov A.V., Zhabanov Yu.V., Ivanov E.V. The molecular structure and enthalpy of sublimation for the 2,4,6,8-tetramethylglycoluril being a pharmaceutical “Mebicar”. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 3-5 (in Russian).
11. Eres'ko V.A., Epishina L.V., Lebedev O.V., Povstyanoi M.V., Khmel'nitskii L.I., Novikov S.S. Chemistry of bicyclic ureas. 5. Synthesis of 2,4,6,8-tetraaza-bicyclo[3.3.0]-3-octane-7-thiones. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1980. V. 29. N 7. P. 1138-1140. DOI: 10.1007/BF00949170.
12. Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Girichev G.V. Enthalpy of sublimation of natural aromatic amino acids determined by Knudsen's effusion mass spectrometric method. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 74. P. 221-226. DOI: 10.1016/j.jct.2014.02.003.
13. Badea E., Della Gatta G., Józwiak M., Giancola C. Hydration of thiourea and mono-, di-, and tetra-N-alkylthioureas at infinite dilution: A thermodynamic study at a temperature of 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. N 12. P. 4778-4785. DOI: 10.1021/je2007742.
14. Atavin E.G., Golubinskii A.V., Kravchenko A.N., Lebedev O.V., Vilkov L.V. Electron diffraction study of molecular structure of mebicar. *J. Struct. Chem.* 2005. V. 46. N 3. P. 417-421. DOI: 10.1007/s10947-006-0119-9.

Поступила в редакцию 13.07.2016  
Принята к опубликованию 28.10.2016

Received 13.07.2016  
Accepted 28.10.2016

**Для цитирования:**

Жучко Е.С., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Петухова К.А., Волкова А.В., Ильин А.П. Твердофазный синтез феррита кальция со структурой браунмиллерита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 45–48.

**For citation:**

Zhuchko E.S., Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Petukhova K.A., Volkova A.V., Il'in A.P. Solid-phase synthesis of calcium ferrite with brownmillerite structure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 45–48.

УДК: 666.32/36:666-492.2: 54-44

**Е.С. Жучко, Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, К.А. Петухова, А.В. Волкова, А.П. Ильин**

Екатерина Сергеевна Жучко

Университет Эдинбурга, Шотландия, 29 Buccleuch Place, EH8 9JS

E-mail: zuchko.ekaterina@gmail.com

Руслан Николаевич Румянцев (✉), Александр Александрович Ильин, Анжелика Викторовна Волкова, Ксения Андреевна Петухова, Александр Павлович Ильин

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: rnr86@ya.ru (✉), ilyin@isuct.ru, anzhelikayavelikaya@mail.ru, ksunya.zaya94@mail.ru, ilyinap@isuct.ru

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТА КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ БРАУНМИЛЛЕРИТА

*В работе с помощью методов рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, а также сканирующей электронной микроскопии исследован процесс получения феррита кальция из оксалата железа(II) и гидроксида кальция при их твердофазном взаимодействии. Результаты рентгенофазового анализа образца, подвергнутого термической обработке при 750 °C в течение 3 ч, свидетельствуют об образовании однофазного феррита кальция со структурой браунмиллерита. Анализ криевых DTA, указывает на то, что процессы кристаллизации продолжаются до температуры >1000 °C. Расчет субструктурных параметров полученного Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показывает, что величина размера области когерентного рассеяния равна 198 Å, а суммарное число микродеформаций составляет 0,8%. Площадь поверхности образца не превышает 5 м<sup>2</sup>/г.*

**Ключевые слова:** феррит кальция, твердофазный синтез, условия получения

**E.S. Zhuchko, R.N. Rumyantsev, A.A. Il'in, K.A. Petukhova, A.V. Volkova, A.P. Il'in**

Ekaterina S. Zhuchko

University of Edinburgh, Scotland, 29, Buccleuch Place, EH8 9JS

E-mail: zuchko.ekaterina@gmail.com

Ruslan R. Rumyantsev (✉), Aleksandr A. Il'in, Anzhelika V. Volkova, Kseniya A. Petukhova, Aleksandr P. Il'in

Inorganic Substances Technology Department, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shermetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: rnr86@ya.ru (✉), ilyin@isuct.ru, anzhelikayavelikaya@mail.ru, ksunya.zaya94@mail.ru, ilyinap@isuct.ru

## SOLID-PHASE SYNTHESIS OF CALCIUM FERRITE WITH BROWN MILLERITE STRUCTURE

*The process of calcium ferrite preparing from ferrum (II) oxalate and calcium hydroxide by solid-phase interaction was studied using data of X-ray diffraction, X-ray phase analysis, simultaneous thermal analysis, and scanning electron microscopy. X-ray phase analysis results of a sample subjected to heat treatment at 750 °C for 3 h, show formation of single-phase brownmillerite structure of calcium ferrite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Analysis of the DTA shows that crystallization process continues up to 1000 °C. Calculation of substructure parameters of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  shows that the area of coherent X-ray scattering is 198 Å, total amount of microstrains is 0.8 %. The specific surface area of the sample is not more 5 m<sup>2</sup>/g.*

**Key words:** calcium ferrite, solid phase synthesis, brownmillerite structure

Calcium ferrite possesses catalytic properties in a number of different reactions and can be used as analogue of precious metals containing catalyst [1, 2]. In [3, 4] it was proposed to use massive catalyst containing calcium and copper ferrites for carrying out a carbon monoxide conversion to hydrogen by steam, and properties of the catalyst was not inferior to traditional Fe-Cr oxide catalysts. The article [5] established the correlation between the maximum density of interfacial and the grain boundaries, the presence of weakly bounded oxygen and the specific catalytic activity of the samples in the reaction of CO oxidation. The authors of [6] examined the possibility of neutralization of gas emissions containing nitrogen oxide (I) on different crystal structures of ferrite catalysts.

Analysis of published data on the manufacture of calcium ferrite shows that there are different methods: precipitation from solution, the sol-gel, ceramic, mechanochemical and others [2, 5, 7-9]. It is known that producing method has a significant effect on the properties of the finished product. For example, specific surface area, content of acid-base centers and porosity have influence on the catalytic properties. Thus, to obtain materials with predetermined

properties, it is necessary to establish the correlation between the preparing conditions and catalyst's physico-chemical characteristics.

### EXPERIMENTAL

Ferrum oxalate  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  were used for solid phase synthesis of calcium ferrite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

X-ray phase analysis (XRD) was performed on a diffractometer DRON-3M using Cu K $\alpha$  radiation.

Substructure parameters were determined using Harmonic analysis of form the X-ray line (GIRL).

Thermogravimetric analysis (TG) and Differential thermal analysis (DTA) were performed using simultaneous thermal analysis instrument STA 449 F3 Jupiter at a heating rate of 5 °C·min<sup>-1</sup>.

Microscopic images were obtained with a scanning electron microscope (SEM) VEGA 3 TESCAN.

The specific surface area was determined by the BET method using Sorbi-MS.

### RESULTS AND ITS DISCUSSION

Figure 1 shows the results of simultaneous thermal analysis of a mixture of ferrum oxalate and

calcium hydroxide in stoichiometric ratio to form calcium ferrite.

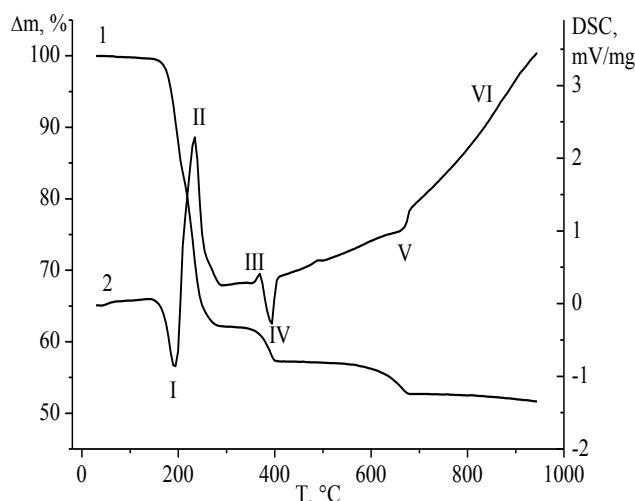


Fig. 1. Simultaneous thermal analysis of  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mixture: 1-TG; 2- DTA

Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа 1-TG, 2- DTA

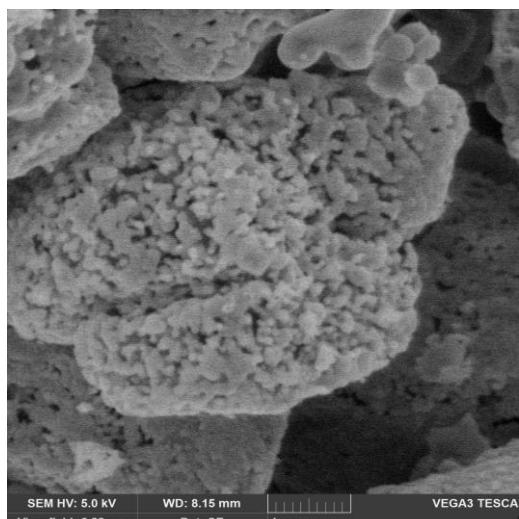


Fig. 2. The SEM images of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$   
Рис. 2. СЭМ изображения  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Calcination process is accompanied by 6 thermal effects (Fig. 1):

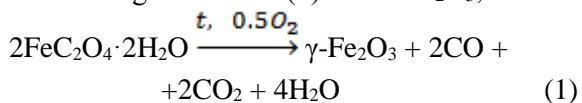
I – endothermic heat effect at 130-200 °C – removal of adsorbed air and crystallization water;

## ЛИТЕРАТУРА

- Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Advances in catalysis*. 1989. V. 36. С. 328-327.
- Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н. Механохимический синтез и катализитические свойства феррита кальция  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43. № 1. С. 132-139.

II – exothermic heat effect at 200-285 °C – carbon monoxide oxidation, which is formed by the decomposition of ferrum oxalate;

III – exothermic heat effect at 360-380 °C can be caused by polymorphic transition of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formed according to reaction (1) into  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;



IV – endothermic heat effect at 380-410 °C - calcium hydroxide decomposition.

V – endothermic heat effect at 650-680 °C- calcium carbonate decomposition (which is due to calcium hydroxide carbonization during mechanical mixing of the initial reagents);

VI – exothermic heat effect is greatly extended and shows  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  crystallization.

X-ray analysis of the sample calcined at 750 °C shows that the structure is one-phase. A set of reflections on the X-ray pattern corresponds to the brownmillerite structure of the calcium ferrite.

SEM images (Fig. 2) shows that it consists of spherical particles 0,1-0,2 size of microns, which form conglomerates of larger size (2-10 μm).

Table shows the conditions of the reaction and  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  characteristics.

**Table.**  
**Reaction conditions and  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  characteristics**  
**Таблица. Условия получения и характеристики**  
 **$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$**

Formula	Calcining temperature, °C	Calcining time, hour	Specific surface, $\text{m}^2/\text{g}$	Coherent X-ray scattering, Å	Total amount of microstrains, %
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	750	3	5	198	0,8

## Acknowledgements

This work was supported by the Russian President's scholarship for young scientists and graduate students engaged in advanced research and development in priority areas of modernization of the Russian economy (2016-2018) №SP-3477.2016.1.

## REFERENCES

- Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Advances in catalysis*. 1989. V. 36. P. 237-328.
- Isupova L.A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N. Mechanochemical synthesis and catalytic properties of the calcium ferrite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . *Kinetics and Catalysis*. 2002. V. 43. N 1. P. 122-128.

3. Румянцев Р.Н., Кочетков С.П., Лапшин М.А. Влияние ферритов меди и кальция на активность и селективность катализаторов среднетемпературной конверсии CO. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 43-48.
4. Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н. Механохимический синтез катализатора для среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2007. Т. XXI. № 9 (77). С. 79-83.
5. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В. Механохимический метод синтеза перовскитных катализаторов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$  для окислительных катализитических процессов. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2002. Т. 10. № 1-2. С. 77-78.
6. Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Babichev I.V., Il'in A.P. Decomposition of nitric oxide(I) on the ferrite with different crystal structures. *SITA-Journal.* 2014. V. 16. N 3. P. 1-5.
7. Hasmonay E., Depeyrot J., Sousa M.H. et al. Magnetic and optical properties of ionic ferrofluids based on nickel ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. N 11. P. 6628- 6635.
8. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 182-197.
9. Губкин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.У. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Усп. химии.* 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
3. Rumyantsev R.N., Kochetkov S.P., Lapshin M.A. Influence of calcium and copper ferrites on activity and selectivity of the medium temperature CO conversion catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 3. P. 43-48 (in Russian).
4. Il'in A.A., Il'in A.P., Kurochkin V. Yu., Smirnov N.N. Mechanochemical synthesis of medium temperature conversion of carbon monoxide catalyst by water vapour. *Uspehi v khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2007. V. XXI. N 9 (77). P. 79-83 (in Russian).
5. Isupova L.A., Yakovleva I.S., Cybulja S.V. Mechanochemical synthesis method of perovskite catalysts  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$  for oxidizing catalytic processes. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya.* 2002. V. 10. N 1-2. P. 77-78 (in Russian).
6. Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Babichev I.V., Il'in A.P. Decomposition of nitric oxide(I) on the ferrite with different crystal structures. *SITA-Journal.* 2014. V. 16. N 3. P. 1-5.
7. Hasmonay E., Depeyrot J., Sousa M.H. Magnetic and optical properties of ionic ferrofluids based on nickel ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. N 11. P. 6628- 6635.
8. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 182-197.
9. Gubkin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.U. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews.* 2005. V. 74. N 6. P. 489-520.

Поступила в редакцию 26.09.2016  
Принята к опубликованию 28.11.2016

Received 26.09.2016  
Accepted 28.11.2016

**Для цитирования:**

Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю. Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 49–56.

**For citation:**

Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu. Influence of molecular structure of high octane gasoline components and fuel antioxidant additives on efficiency of their action. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 49–56.

УДК: 665.7.038.5:539.194

**О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина**

Ольга Юрьевна Полетаева (✉), Анастасия Юрьевна Бахтина

Кафедра гидrogазодинамики трубопроводных систем и гидромашин, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: ol612@mail.ru (✉), anastasyaglance@yandex.ru

Эльдар Мирамедович Мовсумзаде

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

E-mail: eldarmm@yahoo.com

Галина Юрьевна Колчина

Кафедра химии и химической технологии, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, пр. Ленина, 49, Стерлитамак, Российская Федерация, 453102

E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

## **ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К ТОПЛИВАМ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ДЕЙСТВИЯ**

*С использованием квантово-химических расчетов высокого уровня теории методом B3LYP/6-31+G(d,p) в растворителе изучено геометрическое, электронное строение высокооктановых компонентов (изопарафинов и эфиров) и антиокислительных присадок. Проведена оценка их реакционной способности на основе анализа длин связей, валентных и диэдральных углов, зарядов, энергии граничных молекулярных орбиталей. Проведено сопоставление структурных параметров и эффективности действия исследуемых соединений в топливах. Для расчетов были выбраны в качестве высокооктановых компонентов бензинов изопарафины (неогексан, изооктан, триптан) и эфиры (метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир, этил-трет-амиловый эфир). Показано, что изменения геометрического и электронного строения изопарафинов и эфиров: уменьшение некоторых валентных углов и увеличение длины связей для изопарафинов (при увеличении детонационной стойкости соединения), а также уменьшение длины связи, увеличение заряда для эфиров (при увеличении детонационной стойкости соединения) свидетельствуют о снижении реакционной способности соединения. При этом у соединений с пониженными показателями реакционной способности наблюдается повышение детонационной стойкости. Интенсификация процесса окисления углеводородов кислородом происходит с увеличением температуры и давления в камере сгорания, детонация происходит до предпламенного сгорания топлива. Рассмотренные изопарафины и эфиры являются высокооктановыми компонентами топлива, а при снижении реакционной способности необходима более высокая темпе-*

*ратура для интенсификации процесса окисления. Показано, что данный метод исследования молекул изопарафинов и эфиров для оценки эффективности действия в качестве высокооктановых компонентов не дает однозначного ответа, хотя большинство параметров указывает, что с уменьшением реакционной способности молекулы возрастает октановое число соединения. Для расчетов в качестве антиокислительных присадок были выбраны: 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (НГ-2246), 4-(N,N-диметиламинометилен)-2,6-дитретбутилфенол (ОМИ), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина (С-789). При рассмотрении параметров геометрического и электронного строения антиокислительных присадок выявлено, что для ионола, НГ-2246, ОМИ возможен разрыв связей С-Н в третбутильных фрагментах, кроме того для НГ-2246 возможен разрыв еще и одной О-Н связи, вероятно это и определяет, что данное соединение более эффективно как антиокислитель, так как возможно большее число обрывов цепей окисления. Для соединения С-789 пространственная структура молекулы более открыта: увеличены углы и длины связей в алкильной цепи, уменьшены заряды на атомах водорода. В статье показано, что об эффективности действия соединения в соответствии с механизмом реакции в качестве статических свойств лишь исходных веществ более информативно сопоставление параметров геометрического и электронного строения молекул, таких как длины связи, валентные и диэдralные углы, заряды атомов.*

**Ключевые слова:** антиокислительные присадки, изопарафины, эфиры, реакционная способность, длина связи, валентные и диэдralные углы, заряды, моторное топливо, антидетонационная способность

UDC: 665.7.038.5:539.194

**O.Yu. Poletaeva, E.M. Movsumzade, G.Yu. Kolchina, A.Yu. Bakhtina**

Olga Yu. Poletaeva (✉), Anastasya Yu. Bakhtina

Department of Hydrogasdynamics of Pipeline Systems and Hydraulic Machines, Ufa State Petroleum Technological University, Cosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: ol612@mail.ru (✉), anastasyaglance@yandex.ru

Eldar M. Movsumzade

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

E-mail: eldarmm@yahoo.com

Galina Yu. Kolchina

Department of Chemistry and Chemical Technology, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Lenin pr., 49, Sterlitamak, 453102, Russia

E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

## **INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE OF HIGH OCTANE GASOLINE COMPONENTS AND FUEL ANTIOXIDANT ADDITIVES ON EFFICIENCY OF THEIR ACTION**

*With the use of quantum-chemical calculations of the high-level theory by the method of B3LYP/6-31+G(d,p) in a solvent the geometrical and electronic structure of high-octane components (iso-paraffins and ethers), and anti-oxidant additives were studied. Their chemical reactivity was assessed based on the analysis of bond lengths, valent and dihedral angles, charges, energy of frontier molecular orbitals. The comparison of the structural parameters and the effectiveness of the tested compounds in fuels was carried out. Isoparaffins (neohexane, iso-octane, triptane)*

*and ethers (methyl-tert-butyl ether, ethyl-tert-butyl ether, methyl-tert-amyl ether, ethyl-tert-amyl ether) were selected as high octane components of gasoline. Changes in the geometric and electronic structure of isoparaffins and ethers are shown. Reducing some bond angles and increasing in bond length for iso-paraffins (at increasing in detonation resistance of compound) and also reducing the length of bond, charge increase for ethers (at increasing in detonation resistance of compound) indicate a decline in compound reactivity. At the same time for compounds with lower reactivity the increase in detonation resistance is observed. Intensification of hydrocarbons oxidation process with oxygen occurs with an increase in a temperature and pressure in the combustion chamber, detonation occurs before pre-ignition of fuel combustion. Considered above iso-paraffins ethers are high-octane fuel components and at reducing the reactivity it is necessary to use a higher temperature for oxidation process intensification. It is shown that this research method of iso-paraffins and ethers molecules for assessment of the effectiveness of their action as a high-octane components, does not give a clear answer. Although most of the parameters indicate that the decrease in molecule reactivity results in the increase in octane number of the compound. For the calculations 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol), 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tretbutilfenol) (NG-2246), 4-(N, N-dimethylaminomethylene)-2,6-ditretbutilfenol (OMI), N-(2-ethylhexyl) -N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (C-789) were chosen as antioxidant additives. At consideration of the parameters of geometric and electronic structure of the antioxidant additives it was revealed that for ionol, NG-2246, OMI the C-H bond breakage is possible in a tert-butyl fragment. Beside that for the NG-2246 the breakage of additional C-H bond is possible as well. Probably it defines that this compound is more effective as an antioxidant since more numbers of oxidation chain terminations become possible. For compound C-789 dimensional structure of the molecule is more open: increased angles and bond lengths in the alkyl chain, decreased charges on the hydrogen atoms. The article shows that instead of considering the effectiveness of action of the compound according to the reaction mechanism only from static properties of the starting materials it is more informative to use comparison of the parameters of the geometric and electronic molecules structures, such as bond length, valent and dihedral angles, atomic charges.*

**Key words:** antioxidant additives, iso-paraffins, esters, reactivity, bond length, valent and dihedral angles, atomic charges, motor fuel, antiknock ability

Статические индексы реакционной способности возникли как результат желания приписать любой молекуле априорную информацию, необходимую для понимания реакций с ее участием. Наиболее распространенные индексы реакционной способности делятся на две группы: первые определяются в приближении реагирующей молекулы, когда учитывают свойства переходного состояния химической реакции; вторые – в приближении изолированной молекулы с учетом статических свойств лишь исходных веществ или предреакционного комплекса: структуры и энергии граничных молекулярных орбиталей, зарядов, порядков связей и т.д. Целью нашей работы было определить возможность использования расчетных методов для оценки эффективности действия присадок в топливе по статическим свойствам молекул. Было исследовано геометрическое и электронное строение высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок моторных топлив, октановое число и

эффективность действия уже известны. Ранее нами были проведены исследования молекул линейных парафинов, изопарафинов, эфиров, а также антиокислительных присадок в газовой фазе [1, 2]. Здесь представлены расчеты строения молекул в жидкой фазе. Растворителем при расчете в жидкой фазе был выбран пентан, так как рассматриваются компоненты и присадки топлив.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом B3LYP/6-31+G(d,p) проводился расчет геометрического и электронного строения молекул высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок. Выбор именно этого метода и валентно-расщепленного базисного набора обусловлен хорошей сходимостью между результатами рентгеноструктурных исследований метил-*трет*-бутилового эфира, 2,2-диметилбутана, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина и выполненного

квантово-химического расчета данных соединений в газовой фазе [3]. Для учета растворителя использовалась континуальная модель PCM. Все расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [4, 5].

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были рассчитаны геометрические и электронные параметры молекул следующих изопарафинов: 2,2-диметилбутан (неогексан), 2,2,4-триметилпентан (изооктан), 2,2,3-триметилбутан (триптан); эфиров: метил-*трем*-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-*трем*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-*трем*-амиловый эфир (МТАЭ), этил-*трем*-амиловый эфир (ЭТАЭ) (рис. 1); антиокислительных присадок: 2,6-ди-*трем*-бутил-4-метилфенол (ионол), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*трем*-бутилфенол) (НГ-2246), 4-(N,N-диметиламинометилен)-2,6-ди-*трем*-бутилфенол (ОМИ), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина (С-789) (рис. 2).

Средние длины связей в молекулах неогексана и изооктана несколько отличаются, но их различия минимальны, отклонения длин связи, валентных и диэдральных углов находятся в пределах ошибки расчетного метода. Таким образом, можно сказать, что добавление двух метильных групп к C<sub>11</sub> вызывает минимальные изменения углеродного скелета (табл. 1). При рассмотрении строения молекул неогексана и триптана существуют более заметные отличия, происходит увеличение длин связей C<sub>2(3)</sub>-C<sub>4</sub> и C<sub>4</sub>-C<sub>10(11)</sub>, и уменьшаются валентные углы  $\angle C_1C_4C_{10}$  и  $\angle C_4C_{10}C_{11}$ .

Были рассчитаны значения зарядов атомов по Малликену в рамках вышеуказанного метода (табл. 2). Отрицательный заряд сосредоточен на крайних атомах углерода C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и равен -0,34, и на C<sub>11,12(13)</sub> равный -0,36. На центральных атомах C<sub>4</sub> и C<sub>10</sub> сосредоточен невысокий заряд. Карты

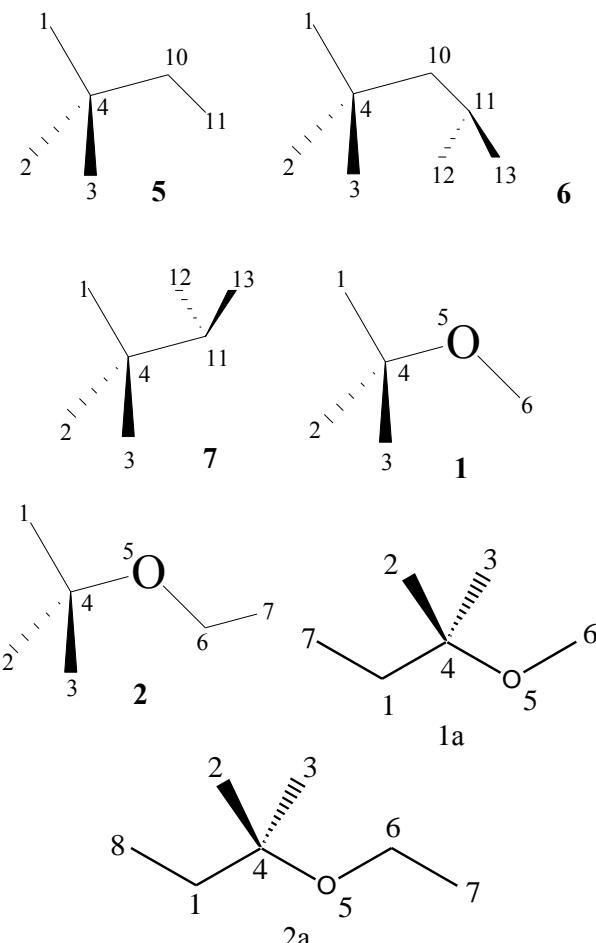


Рис. 1. Высокооктановые компоненты бензина: 5 – неогексан; 6 – изооктан; 7 – триптан, 1 – метил-*трем*-бутиловый эфир, 2 – этил-*трем*-бутиловый эфир, 1a - метил-*трем*-амиловый эфир,

2a – этил-*трем*-амиловый эфир (цифрами обозначены номера атомов, принятые при расчетах для удобства описания структуры)  
Fig. 1. High-octane gasoline components: 5 - neohexane; 6 - iso-octane; 7 - triptane, 1 – methyl-*tert*-butyl ether, 2 – ethyl-*tert*-butyl ether, 1a – methyl-*tert*-amyl ether, 2a – ethyl-*tert*-amyl ether (numerals indicate the number of atoms, taken at the calculations for convenience of structures description)

Таблица 1

Геометрические параметры молекул изопарафинов (расстояния в Å, углы в град.) в приближении B3LYP/6-31+G(d,p)

Table 1. Geometrical parameters of isoparaffins molecules (distances in Å, angles in degrees) in approximation of B3LYP/6-31+G(d,p)

Соединение	r(C <sub>1(2,3)</sub> -C <sub>4</sub> )	r(C <sub>4</sub> -C <sub>10,11</sub> )	r(C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	r(C <sub>11</sub> -C <sub>12(13)</sub> )	$\angle C_1C_4C_{10}$	$\angle C_4C_{10}C_{11}$	$\angle C_1C_4C_{10}C_{11}$
изопарафины							
неогексан	1,542	1,552	1,534	–	110,8	117,0	-179,9
изооктан	1,542	1,555	1,552	1,538	112,0	118,1	175,5
триптан	1,544	1,570	–	1,540	109,9	114,1	–
эфиры							
	r(C <sub>1(2,3)</sub> -C <sub>4</sub> )	r(C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> )	r(O <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	r(C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> )	$\angle C_1C_4O_5$	$\angle C_4O_5C_6$	$\angle C_1C_4O_5C_6$
МТБЭ	1,537	1,454	1,411	–	116,8	118,7	-179,5
ЭТБЭ	1,538	1,442	1,421	1,521	111,5	118,8	-180,0
МТАЭ	1,544	1,444	1,415	-	101,8	118,5	-177,6
ЭТАЭ	1,547	1,448	1,422	1,530	102,0	118,6	-152,9

распределения зарядов для соединений **5** и **6** очень схожи, т.е. при переходе от соединения **7** к соединению **6** (удлинении углеродного скелета) происходит перераспределение зарядов, очень похожее по величинам на карту соединения **5**, с некоторым отличием – заряд с атома C<sub>11</sub> = -0,36 перераспределяется на атомы C<sub>12(13)</sub> = -0,36. На атомах углерода сосредоточен отрицательный заряд, что указывает на высокую степень электрофильной атаки по атомам углерода.

**Таблица 2**  
Значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах изопарафинов и эфиров  
**Table 2. Values of charges (q) of the atoms according to Mulliken in molecules of isoparaffins and ethers**

Соединение	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12(13)</sub>
изопарафины							
неогексан	-0,34	-0,34	-0,34	0,03	-0,20	-0,36	–
изооктан	-0,34	-0,34	-0,34	0,01	-0,20	0,08	-0,36
триптан	-0,34	-0,34	-0,34	0,03	–	-0,06	-0,36
эфиры							
Соединение	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
МТБЭ	-0,39	-0,35	-0,35	0,30	-0,50	-0,08	–
ЭТБЭ	-0,36	-0,34	-0,35	0,27	-0,50	0,06	-0,37
МТАЭ	-0,21	-0,36	-0,36	0,28	-0,50	-0,09	-0,36
ЭТАЭ	-0,21	-0,36	-0,35	0,26	-0,52	0,05	-0,42

При анализе геометрических характеристик молекул эфиров (табл. 1) выявлено, что увеличение длины алкильной цепи ведет к увеличению длины связи C<sub>1(2,3)</sub>–C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>–O<sub>5</sub>, причем в соединениях **1a** и **2a** значительно. Для амиловых эфиров **1a** и **2a** также наблюдается значительное увеличение длины связи O<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> по сравнению с бутиловыми эфирами. Появление алкильной группы несколько изменяет величину валентного угла  $\angle C_4O_5C_6$  от 118,7° до 118,8°. Для амиловых эфиров валентный угол  $\angle C_1C_4O_5$  меньше чем для бутиловых, что говорит о снижении реакционной способности.

Для указанных эфиров с увеличением длины алкильной цепи величина отрицательного заряда на атоме O<sub>5</sub> увеличивается от -0,50 до -0,52, но для соединений **2** и **1a** заряд меньше -0,50. На атоме C<sub>4</sub> при этом происходит некоторое уменьшение положительного заряда от 0,30 до 0,26, а для соединения **1a** увеличивается до 0,28. В соединениях **1**, **1a**, **2**, **2a** атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода *трет*-бутилового и *трет*-амилового фрагментов. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме O<sub>5</sub> = -0,52. На атоме C<sub>1</sub> снижается заряд с увеличением заряда на атоме O<sub>5</sub> (табл. 2).

Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) – редокс-орбитали, определяющие «химическое лицо» молекулы. Энергия НСМО изопарафинов отрицательна (табл. 3), следовательно, они электрофили. Уровень ВЗМО класса изоалканов расположен низко, поэтому эти соединения трудно окисляются. Исследуемые изопарафины – жесткие реагенты.

Энергия НСМО эфиров положительна (табл. 3), следовательно, исследуемые соединения – нуклеофили. НСМО класса эфиров расположена высоко, поэтому молекулы трудно восстанавливаются. ВЗМО исследуемых присадок псевдовырождены, следовательно, это жесткие реагенты.

**Таблица 3**  
Индексы реакционной способности изопарафинов и эфиров

**Table 3. Reactivity indices of isoparaffins and ethers**

Соединение	E <sub>ВЗМО</sub> , эВ	E <sub>НСМО</sub> , эВ	z*, эВ	S**, эВ <sup>-1</sup>	m (D), Debye
Неогексан	-8,39	-0,01	4,19	0,12	0,0668
Изооктан	-8,19	-0,03	4,08	0,12	0,1095
Триптан	-8,22	-0,01	4,10	0,12	0,0723
МТБЭ	-6,503	0,044	3,274	0,153	1,3533
ЭТБЭ	-6,784	0,030	3,407	0,147	1,1503
МТАЭ	-6,806	0,003	3,404	0,147	1,7567
ЭТАЭ	-6,702	0,003	3,353	0,149	1,6555

Примечания: \*жесткость молекулы -  $\eta = (E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2$ ;  
\*\*мягкость молекулы -  $S = 1/(2\eta)$

Notes: \*molecule rigidity-  $\eta = (E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2$ , \*\* molecule softness-  $S = 1/(2\eta)$

Известно, что изопарафины по детонационной стойкости располагаются в ряду неогексан < изооктан < триптан, а эфиры в ряду ЭТАЭ < МТАЭ < ЭТБЭ < МТБЭ.

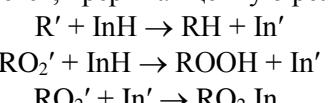
Некоторые изменения геометрического и электронного строения изопарафинов и эфиров: уменьшение валентных углов  $\angle C_1C_4C_{10}$  и  $\angle C_4C_{10}C_{11}$  и увеличение длины связей C<sub>2(3)</sub>–C<sub>4</sub> и C<sub>4</sub>–C<sub>10(11)</sub> для изопарфинов (при увеличении детонационной стойкости соединения); уменьшение длины связи r(C<sub>1(2,3)</sub>–C<sub>4</sub>), увеличение заряда на C<sub>1</sub> для эфиров (при увеличении детонационной стойкости соединения) свидетельствуют о снижении реакционной способности соединения. При этом у соединений с пониженными показателями реакционной способности наблюдается повышение детонационной стойкости. Интенсификация процесса окисления углеводородов кислородом происходит с увеличением заряда на атоме O<sub>5</sub> (табл. 2).

чением температуры и давления в камере сгорания, детонация происходит до предпламенного сгорания топлива. Рассмотренные изопарафины и эфиры являются высокооктановыми компонентами топлива, а при снижении реакционной способности необходима более высокая температура для интенсификации процесса окисления.

Необходимо отметить, что данный метод исследования молекул изопарафинов и эфиров для оценки эффективности действия в качестве высокооктановых компонентов не дает однозначного ответа, хотя большинство параметров указывает, что с уменьшением реакционной способности молекулы возрастает октановое число соединения. Более интересная картина при использовании данного метода складывается при оценке эффективности соединения в качестве присадки.

На основании изучения геометрического и электронного строения была проведена оценка реакционной способности антиокислительных присадок (рис. 2), которые по эффективности действия располагаются в ряду: ОМИ < ионол < НГ-2246 < С-789 [6].

Механизм действия ингибиторов окисления неразрывно связан с цепным механизмом окисления и заключается в том, что на первой стадии ингибиторы InH взаимодействуют с радикалами ROO<sup>-</sup> и R<sup>-</sup>, вследствие чего концентрация последних уменьшается, прерывая цепную реакцию:



где R', RO<sub>2</sub>' – свободные радикалы, InH – ингибитор.

При рассмотрении параметров геометрического и электронного строения антиокислительных присадок (табл. 4, 5) выявлено, что структура дитрет-бутил-4-метилфенольного фрагмента в соединениях a-d практически идентична. При рассмотрении структуры соединения c длины связи C<sub>3,4,5</sub>-H практически такие же как для a и b, а длины связи C<sub>15</sub>-H, C<sub>19</sub>-H, C<sub>20</sub>-H несколько больше длины связей C<sub>3,4,5</sub>-H, на что, возможно, повлиял атом азота N<sub>18</sub>, но валентный угол  $\angle C_1C_{11}O_{12}$  меньше, чем в соединениях a и b. Обнаружилось, что в d длины связей C<sub>2,3,4</sub>-H увеличены.

Для оценки реакционной способности и определения разрыва связи с водородом, необходимо рассмотреть перераспределение зарядов атомов. В соединениях a и b атомы кислорода претягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и трет-бутильного фрагмента. Снижен заряд на атомах

углерода и водорода *трет*-бутильного фрагмента, невысокое значение заряда на атомах водорода, связанного с кислородом, и у фенольного фрагмента соединения b (в сравнении с зарядами указанных фрагментов соединения a).

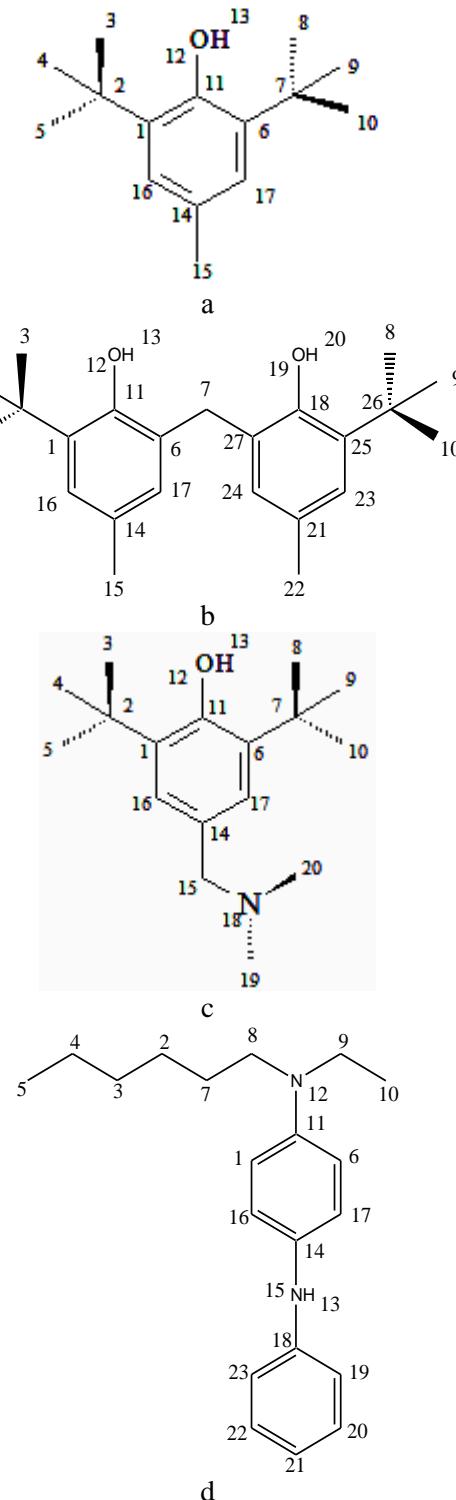


Рис. 2. Антиокислительные присадки: a – ионол; b – НГ-2246; c – ОМИ; d – С-789

Fig. 2. Antioxidant additives: a - ionol; b - NG-2246; c - OMI; d - C-789

Однако наибольшее изменение распределения электронной плотности в *трет*-бутильном фрагменте соединения *c* вызывает присутствие диметиламинной группы. Максимальный заряд сосредоточен на атоме азота N<sub>18</sub>. Азот перетягивает на себя заряд, в связи с чем уменьшается заряд на атомах C<sub>15,19,20</sub> и атомах водорода, связанных с C<sub>15,19,20</sub>.

В соединении *d* атом азота N<sub>15</sub> имеет высокий заряд, и оба атома азота (N<sub>15</sub> и N<sub>12</sub>) перетягивают на себя заряд, в связи с чем заряды на ато-

мах углерода C<sub>2,3,4</sub> уменьшены по сравнению с зарядами на C<sub>5,10,11</sub>, также снижены заряды на атомах водорода, с ними связанных.

Проанализированы свойства антиокислительных присадок по методу индексов реакционной способности. Энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна (табл. 6). Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются.

Таблица 4

**Геометрические параметры молекул антиокислительных присадок (расстояния в Å, углы в град.) в приближении B3LYP/6-31+G(d, p)**

**Table 4. Geometrical parameters of molecules of antioxidant additives (distances in Å, angles in degrees) in approximation of B3LYP/6-31+G(d,p)**

Длины связей, Å							
№ соединения	r(O <sub>12</sub> -H <sub>13</sub> )	r(C <sub>4</sub> -H)	r(C <sub>2</sub> -H)	r(C <sub>3</sub> -H)	r(C <sub>5</sub> -H)	r(C <sub>8</sub> -H)	r(C <sub>20,19,15</sub> -H)
<i>a</i>	0,964	1,093	-	1,090	1,090	1,096	-
		1,092				1,097	
		1,098				1,100	
<i>b</i>	0,961	1,0931,0961, 097	-	1,0951,0961, 098	1,0921,0951, 096	1,095 1,096 1,095	-
<i>c</i>	0,961	1,0911,0921, 097	1,0931,0951, 096	1,0941,0951, 097	1,0931,0951, 096	1,095 1,096 1,095 1,099	1,093 1,095 1,109
<i>d</i>	-	1,0991,099	1,0991,101	1,0981,100	1,0951,0971, 097	1,097 1,096	-
Углы, град							
№ соед,	∠C <sub>1</sub> C <sub>11</sub> O <sub>12</sub> (∠C <sub>1</sub> C <sub>11</sub> N <sub>12</sub> <sup>*</sup> )	∠C <sub>11</sub> O <sub>12</sub> H <sub>13</sub>	∠C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H	∠N <sub>18</sub> C <sub>20</sub> H	
<i>a</i>	118,25	109,71	109,47		109,47	-	
<i>b</i>	125,14	109,47	116,23		-	-	
<i>c</i>	116,41	109,59	116,85		112,49	113,07	
<i>d</i>	121,87 <sup>*</sup>	-	-		-	-	

Таблица 5

**Значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах антиокислительных присадок**

**Table 5. Values of charges (q) of the atoms according to Mulliken in the molecules of antioxidant additives**

№ соед.	C <sub>11</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4,5</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9,10</sub>	H <sub>C4</sub>	H <sub>C5</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>C3</sub>	H <sub>C8</sub>	O <sub>12</sub> (N <sub>12</sub> <sup>*</sup> )	O <sub>19</sub>	C <sub>15</sub> (N <sub>15</sub> <sup>*</sup> )	N <sub>18</sub> (C <sub>18</sub> <sup>*</sup> )
<i>a</i>	0,18	-0,30	-0,35	-0,34	-0,36	0,10 0,11 0,11	0,08 0,13 0,11	0,29	0,14 0,14 0,09	0,19 0,14 -0,02	-0,58	-	-0,42	-
<i>b</i>	0,22	-0,41	-0,33	-0,34	-0,34	0,10 0,11 0,11	0,10 0,11 0,11	0,29	0,12 0,13 0,13	0,13 0,10 0,11	-0,57	-0,56	-0,42	-
<i>c</i>	0,18	-0,31	-0,31	-0,41	-0,32	0,09 0,11 0,11	0,09 0,11 0,11	0,31	0,12 0,09 0,12	0,11 0,13 0,13	-0,58	-	-0,11	-0,40
<i>d</i>	0,35	-0,20	-0,21 -0,57	-0,07	-0,08	0,11 0,11 0,11	0,12 0,11 0,11	0,26	0,11 0,09	0,11 0,11	-0,52*		-0,71*	-0,13*

Для соединений *a-c* возможен разрыв связей C–H в третбутильных фрагментах, кроме того для соединения *b* возможен разрыв еще и одной O–H связи, вероятно это и определяет, что данное соединение более эффективно как антиокислитель, так как возможно большее число обрывов цепей окисления. Для соединения *d* возможен разрыв связи C<sub>2,3,4</sub>–H, пространственная структура молекулы более открыта: увеличены углы и длины связей в алкильной цепи, уменьшены заряды на атомах водорода.

**Таблица 6**  
**Индексы реакционной способности антиокислительных присадок методом B3LYP/6-31+G(d, p)**  
**Table 6. Reactivity indices of anti-oxidant additives by method of B3LYP/6-31+G(d,p)**

Соединение	E <sub>B3MO</sub> , эВ	E <sub>HCMO</sub> , эВ	η, эВ	S, эВ <sup>-1</sup>	μ (D), Debye
<i>a</i>	-5,60	-0,14	2,73	0,18	1,9609
<i>b</i>	-5,47	-0,14	2,67	0,19	1,2428
<i>c</i>	-5,64	-0,15	2,74	0,18	1,7517
<i>d</i>	-4,49	-0,10	2,19	0,23	2,6315

Все структурные изменения повлияли на изменения общих характеристик молекул, таких

как энергии ВЗМО и НСМО, мягкость, жесткость, дипольный момент. По значениям мягкости присадки можно представить в виде следующего ряда: ОМИ < ионол < НГ-2246 < С-789, что соответствует ряду расположения присадок по эффективности действия в топливе, а по значениям жесткости, энергий ВЗМО, НСМО присадки можно представить в следующем ряду: ОМИ > ионол > НГ-2246 > С-789.

## ВЫВОДЫ

Об эффективности действия соединения в соответствии с механизмом реакции в качестве статических свойств лишь исходных веществ более информативным является сопоставление параметров геометрического и электронного строения молекул, таких как длины связи, валентные и диэдralные углы, заряды атомов. По общим характеристикам молекул высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок, таких как энергии ВЗМО и НСМО, мягкость, жесткость, дипольный момент, дать оценку реакционной способности невозможно.

## ЛИТЕРАТУРА

- Полетаева О.Ю., Каримова Р.И., Мовсумзаде Э.М. Исследование влияния геометрического и электронного строения некоторых антидetonаторов на октановое число. *НефтегазоХимия*. 2013. № 1. С. 22-31.
- Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З. Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 3-6.
- Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность. М.: Наука. 1988. 246 с.
- Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993. N 14. P. 1347-1363.
- Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Гутникова Л.П., Скрипко Л.А., Тростянецкая В.Л. Стабилизация топлива Т-6 ингибитором С-789 и композициями на его основе. *Химия и технология топлив и масел*. 1989. № 2. С. 21-22.

## REFERENCES

- Poletaeva O.Yu., Karimova R.I., Movsumzade E.M. Study of the influence of geometric and electronic structures of several antiknock additives on the octane number. *NefteGazo Khimiya*. 2013. N 1. P. 22-31 (in Russian).
- Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Aleksandrova A.Yu., Movsumzade E.M., Mukhametzyanov I.Z. Investigation of influence of geometric and electronic structure of antioxidant additives molecules on their effectiveness in the fuel. *Izv Vyssh Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol.* 2015. V. 58. N 6. P. 3-6 (in Russian).
- Roginskiy V.A. Phenolic antioxidants: Reactivity and efficiency. M.: Nauka. 1988. 246 p. (in Russian).
- Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993. N 14. P. 1347-1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
- Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Skripko L.A., Trostyanetskaya V.L. Inhibitor of C-789 for stabilization of fuel T-6 and compositions based on it. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 1989. N 2. P. 21-22 (in Russian).

Поступила в редакцию 08.08.2016  
 Принята к опубликованию 10.11.2016

Received 08.08.2016  
 Accepted 10.11.2016

**Для цитирования:**

Горбунова А.В., Муковоз П.П., Козьминых В.О., Слепухин П.А. Синтез и строение региоизомерных 3(4)-гидрокси-2(5)-оксоилиденпирролинов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 57–62.

**For citation:**

Gorbunova A.V., Mukovoz P.P., Kozminykh V.O., Slepukhin P.A. Synthesis and structure of regioisomeric 3(4)-hydroxy-2(5)-oxoylidene pyrrolines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 57–62.

УДК 547.341+547.725

**А.В. Горбунова, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, П.А. Слепухин**

Анна Владимировна Горбунова (✉)

Кафедра химии, Оренбургский государственный университет, просп. Победы, 13, Оренбург, Российская Федерация, 460018

E-mail: tennag@mail.ru (✉), kvonstu@yahoo.com

Петр Петрович Муковоз

Кафедра технологии продуктов питания, Оренбургский филиал Московского технологического института, просп. Победы, 75а, Оренбург, Российская Федерация, 460026

E-mail: mpp27@mail.ru

Владислав Олегович Козьминых

Кафедра химии, Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, ул. Сибирская, 24, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: kvonstu@yahoo.com

Павел Александрович Слепухин

Группа рентгеноструктурного анализа. Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Софии Ковалевской, 22, Екатеринбург, Российская Федерация, 620990

E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

## **СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РЕГИОИЗОМЕРНЫХ 3(4)-ГИДРОКСИ-2(5)-ОКСОИЛИДЕНПИРРОЛИНОВ**

*Трёхкомпонентной реакцией этилового эфира 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-гептадиеновой кислоты (3,4,6-трикетоэфира) с ацетоном и n-толуидином получены региоизомерные этиловые эфиры 4-гидрокси-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-5-(2-оксопропилен)-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-карбоновой кислоты и [4-ацетил-3-гидрокси-5,5-диметил-1-(4-метилфенил)-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден]уксусной кислоты. Обсуждается строение синтезированных соединений в кристаллическом состоянии по данным рентгеноструктурного анализа.*

**Ключевые слова:** этиловый эфир 4-гидрокси-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-5-(2-оксопропилен)-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-карбоновой кислоты, этиловый эфир [4-ацетил-3-гидрокси-5,5-диметил-1-(4-метилфенил)-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден]уксусной кислоты, трёхкомпонентный синтез, структура

**A.V. Gorbunova, P.P. Mukovoz, V.O. Kozminykh, P.A. Slepukhin**

Anna V. Gorbunova (✉)

Department of Chemistry, Orenburg State University, Pobedy ave., 13, Orenburg, 460018, Russia  
E-mail: tennag@mail.ru (✉), kvoncstu@yahoo.com

Pyotr P. Mukovoz

Department of Technology of Food Products, Orenburg Branch of Moscow Technological Institute, Pobedy ave., 75a, Orenburg, 460026, Russia  
E-mail: mpp27@mail.ru

Vladislav O. Kozminykh

Department of chemistry, Perm State Humanistic Pedagogical University, Sibirskaia Str., 24, Perm, Russia, 614990  
E-mail: kvoncstu@yahoo.com

Pavel A. Slepukhin

Group of X-ray Analysis. I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of Ural Branch of RAS, S. Kovalevsky st., 22, Yekaterinburg, 620990, Russia  
E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF REGIOISOMERIC 3(4)-HYDROXY-2(5)-OXOYLIDENE PYRROLINES

*Three-component reaction of ethyl 3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-heptadienoic acid (3,4,6-trioxo ester) with acetone and p-toluidine leads to new regioisomeric compounds – ethyl 4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate and [4-acetyl-3-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]acetate. The structure of synthesized compounds in the crystalline state was set on the basis of X-ray diffraction data. The structure of synthesized compounds in solution is based on 1H NMR spectroscopy and mass spectral data, confirmed at high resolution by recording in electrospray mode. The obtained compounds are light yellow crystalline substances, insoluble in water and soluble in some non-polar (benzene) and semi-polar (acetone, chloroform) organic solvents. The X-ray crystal state in the synthesized compound represent flat isomeric systems, formed by pyrroline cycle and associated seven-membered OH-chelate fragment, the conformation of which is stabilized by intramolecular hydrogen bond. In contrast to structurally related 2-(3-hydroxy-1-(4-methylphenyl)-4-phenylcarbonyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)-1-phenyl-ethanone, which molecule forms the six-membered –OH...O=C-chelating moiety, the synthesized regioisomeric OH-chelate seven membered structure is formed with participation of acyl group and hydroxy unit of pyrroline cycle. The alignment of interatomic distances in the chelate fragment of ethyl (5E)-4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylic acid is more pronounced than in the OH-chelate of ethyl (2E)-[4-acetyl-3-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]acetate, as it is evidenced by the corresponding length of the nominal double and ordinary bonds of the synthesized structures. The expressed delocalization of hydroxyl proton in OH-chelate of ethyl (5E)-4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate is associated with a significantly greater tendency of acyl group to enolisation, compared with the ester group in ethyl (2E)-[4-acetyl-3-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]acetate. The conjugation system in the molecules of regioisomeric structures tends to equalize of the bond lengths in pyrroline cycles, which are stronger in the molecule of ethyl (5E)-4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate. The ethyl (5E)-4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-*

*dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate has the redistribution of the electron density of multiple bonds in chelate and pyrrolinone cycles which are more pronounced than in ethyl (2E)-[4-acetyl-3-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]acetate, but full delocalization like in aromatic systems is absent. In crystal of ethyl (5E)-4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate molecules are located in a private position to the center of the inversion of the crystal. Crystal of ethyl (2E)-[4-acetyl-3-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]acetate is formed by three crystallographically independent molecules of close geometry which crystallize in the centrosymmetric space group.*

**Key words:** ethyl 4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-5-(2-oxopropylidene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carboxylate, ethyl [4-acetyl-3-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]acetate, three-component synthesis, structure

Известно, что реакции 1,3,4,6-тетракарбонильных систем (ТКС) с ароматическими аминами и кетонами или альдегидами (синтетическими предшественниками азометинов – оснований Шиффа) приводят к разнообразным практически значимым производным пиррола [1-4]. Строение продуктов этих реакций в растворах хорошо согласуется с данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, однако в твердом состоянии особенности структуры недостаточно исследованы. Так, кристаллическое строение продуктов взаимодействия эфиров 3,4,6-триоксоалкановых (3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых) кислот со смесью аминов и кетонов по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено только на примере двух изомерных 3(4)-гидроксипирролинов [5].

Нами изучена реакция этилового эфира 3,4,6-триоксогептановой кислоты (**IA**: преобладающий диенольный таутомер и его минорная форма **IB**) с *n*-толуидином и ацетоном, в результате которой образуются два продукта. На основании данных РСА по относительному расположению ацетильной группы и сложноэфирного звена этим продуктам было придано строение региоизомерных этиловых эфиров (*5E*)-4-гидрокси-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-5-(2-оксопропилиден)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-карбоновой кислоты (**II**) и (*2E*)-[4-акетил-3-гидрокси-5,5-диметил-1-(4-метилфенил)-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-илден]уксусной кислоты (**III**) (схема 1).

Пирролины (**II**) и (**III**) представляют собой светло-желтые кристаллические вещества, не растворимые в воде и хорошо растворимые в бензоле и толуоле. Строение соединений (**II**), (**III**) в растворах было установлено на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии [5], подробные детали твердофазной структуры до настоящего исследования оставались не известны.

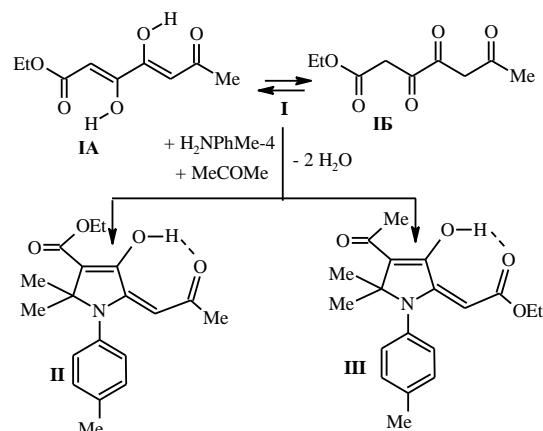


Схема  
Scheme

По данным РСА (рис. 1, 2) соединения (**II**), (**III**) представлены плоскими (в пределах 0,08 Å) изомерными системами, образованными пирролиновым циклом и сопряженным с ним  $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -хелатным фрагментом, конформация которого закреплена наличием ВВС  $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -типа. Семичленный OH-хелат образован ацильными звеньями и гидроксилом пирролинового цикла соединений (**II**), (**III**) при участии 1,4-дикарбонильного фрагмента исходного трикетоэфира. Следует отметить, что структурно родственные системы, например 2-(3-гидрокси-1-(4-метилфе-нил)-4-фенилкарбонил-5-фенил-1*H*-пиррол-2-ил)-1-фенилэтанон [2], в отличии от пирролинов (**II**) и (**III**), могут образовывать также шестичленные  $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -хелатные фрагменты, сформированные при участии 1,3-дикарбонильной компоненты исходного ТКС [2, 3].

Позиции протонов OH-групп в соединении (**II**) и (**III**) выявлены и уточнены независимо. Полученные данные хорошо согласуются с наблюдаемой геометрией молекул. Большая делокализа-

ция протона в соединении (II) связана с большей склонностью к енолизации ацильной группы по сравнению со сложноэфирной. Выравнивание межатомных расстояний в хелатном фрагменте соединения (II) более выражено, чем в хелате соединения (III), о чем свидетельствуют длины условно двойных и условно одинарных связей соединений (II) и (III): C=O, C=C, C=C—C=O, C=C—C-OH, C—O-H (таблица).

*Таблица*

**Table.** Selected lengths of bonds in the compounds (II) and (III). Numbering of atoms of independent molecules of compound (III) bears the additional alphabetic codes (A, B and C)

Связь (Å)	Соединение			
	II	III		
	Молекула A	Молекула B	Молекула C	
C=O	1,269	1,226	1,226	1,223
C=C-C=O	1,407	1,475	1,472	1,472
C-O-H	1,319	1,331	1,327	1,333
N(1)-C(2)	1,314	1,350	1,355	1,354
N(1)-C(5)	1,492	1,489	1,491	1,491
C(2)-C(3)	1,489	1,488	1,486	1,488
C(4)-C(5)	1,511	1,514	1,514	1,518
C(3)=C(4)	1,354	1,358	1,354	1,354

Наличие системы сопряжения в молекулах соединений (**II**), (**III**) приводит также к выравниванию длин связей пирролиновых циклов, которое оказывается более сильным в молекуле соединения (**II**). Об этом свидетельствуют длины связей соединений (**II**) и (**III**): N(1)-C(2), N(1)-C(5), C(2)-C(3), C(4)-C(5), C(3)=C(4) (таблица). Очевидно, что в структуре (**II**) перераспределение электронной плотности кратных связей хелатного и пирролинового циклов выражена в большей степени, чем в структуре (**III**), однако полная делокализация, как в ароматических системах, отсутствует. Стерические требования приводят к развороту плоскостей *n*-толильных заместителей в молекулах соединений (**II**), (**III**) относительно плоскости пирролинового цикла под углами 72° и 85° соответственно и исключению их из системы сопряжения гетероцикла. Укороченные межмолекулярные контакты в упаковке соединения (**II**) отсутствуют. Атомы кислорода этоксигруппы сложно-эфирного фрагмента пирролина (**III**) образуют укороченные внутримолекулярные контакты с

кислородом гидроксильной группы на расстояние 2,7 Å, сопоставимое с межатомным при образовании водородных связей.

В кристалле соединения (**II**) молекулы расположены в частной позиции к центру инверсии кристалла, кристалл соединения (**III**) (рис. 2) сформирован тремя кристаллографически независимыми молекулами близкой геометрии, кристаллизующимися в центросимметричной пространственной группе.

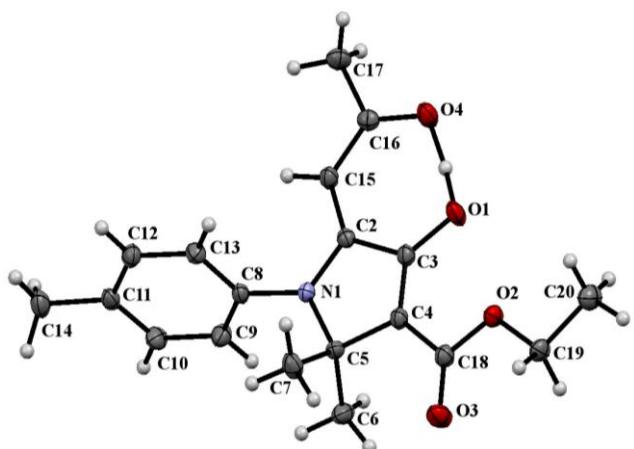


Рис. 1. Молекулярное строение соединения (II) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50 % вероятностью

Fig. 1. The molecular structure of compound (II) in the representation of atoms by thermal vibrations ellipsoids with 50 % probability

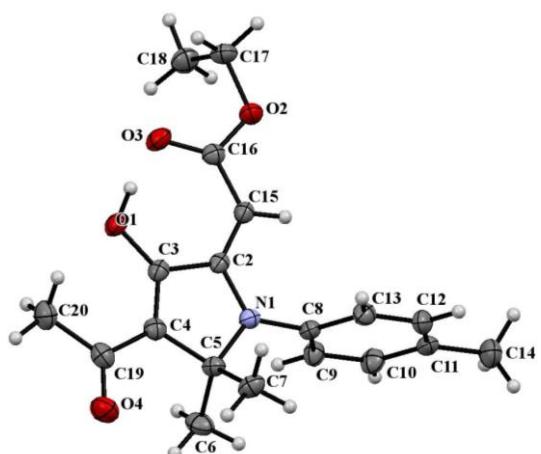


Рис. 2. Молекулярное строение одной из молекул соединения (III) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50 % вероятностью

Fig. 2. The molecular structure of one of the molecules of the compound (III) in the representation of atoms by thermal vibrations ellipsoids with 50 % probability

Представленные рентгеноструктурные данные по пирролинам (**II**) и (**III**) свидетельствуют о региоизомерном строении эфиров [4-алканоил-3-

гидрокси-5,5-диметил-1-(4-метилфенил)-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден]уксусной и 4-гидрокси-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-5-(2-оксоалкилен)-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-карбоновых кислот – продуктов взаимодействия этилового эфира 3,4,6-триоксогептановой кислоты с *n*-толуидином и ацетоном.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование проведено при 150(2) К на автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur 3» по стандартной процедуре методом  $\omega$ -сканирования с шагом 1° на монохроматизированном MoK $\alpha$ -излучении. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F<sup>2</sup> в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода (за исключением протона гидроксила) помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [6] с использованием программного пакета SHELX [7]. Основные кристаллографические параметры соединения (II): кристалл моноклинный, пр.гр. P2<sub>1</sub>/n, a = 10,1352(3) Å, b = 9,5334(3) Å, c = 17,9944(5) Å, β = 102,591(3)°, μ = 0,090 mm<sup>-1</sup>. На углах 2,32 < θ < 30,75° собрано 8700 отражений, из них независимых 4647 ( $R_{int}$  = 0,0239), в том числе 3490 с I > 2σ(I). Окончательные параметры уточнения: R<sub>1</sub> = 0,0683, wR<sub>2</sub> = 0,1424 (по всем отражениям), R<sub>1</sub> = 0,0459, wR<sub>2</sub> = 0,1262 (по отражениям с I > 2σ(I)) при факторе добротности Goof = 1,005. Пики остаточной электронной плотности 0,307/0,254 eÅ<sup>-3</sup>. Основные кристаллографические па-

раметры соединения (III): кристалл триклинический, пр.гр. P-1, a = 9,7550(5) Å, b = 10,0112(5) Å, c = 26,9287(12) Å, α = 84,448(4)°, β = 88,192(4)°, γ = 89,959(4)°, μ = 0,088 mm<sup>-1</sup>. На углах 2,09 < θ < 30,83° собрано 24581 отражений, из них независимых 14207 ( $R_{int}$  = 0,0342), в том числе 10117 с I > 2σ(I). Окончательные параметры уточнения: R<sub>1</sub> = 0,0880, wR<sub>2</sub> = 0,1728 (по всем отражениям), R<sub>1</sub> = 0,0583, wR<sub>2</sub> = 0,1481 (по отражениям с I > 2σ(I)) при факторе добротности Goof = 1,020. Пики остаточной электронной плотности 0,289/0,259 eÅ<sup>-3</sup>. Полный набор рентгеноструктурных данных соединений (II, III) депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1055339, депонент CCDC 1055340). Индивидуальность полученных веществ подтверждена методом TCX на пластинках Sorbfil UV-254 в системе гексан – ацетон 5:2. Исходное соединение (I) получено по методике, опубликованной в статье [8].

**Синтез этилового эфира (5E)-4-гидрокси-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-5-(2-оксопропилен)-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-карбоновой кислоты (II) и этилового эфира (2E)-[4-ацетил-3-гидрокси-5,5-диметил-1-(4-метилфенил)-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден]уксусной кислоты (III).** К смеси 2,00 г (10 ммоль) соединения (I) и 1,07 г (10 ммоль) *n*-толуидина добавляли 25 мл ацетона и перемешивали 12 ч на магнитной мешалке. Растворитель выпаривали, сухой остаток экстрагировали 10-15 раз 2 мл гексана или петролейного эфира, экстракти объединяли, растворитель выпаривали, кристаллизовали из ацетона, получали соединение (III). Выход 0,20 г (12%), Т.пл. 142–144 °C. Остаток после извлечения соединения (III) кристаллизовали из ацетона, получали соединение (II). Выход 0,23 г (14%), Т.пл. 150–152 °C.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Андреева В.А., Ельцов О.С., Слепухин П.А., Козьминых Е.Н. Способ получения и строение эфиров (5E)-5-(2-алкокси-2-оксоэтилен)-4-гидрокси-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-2,5-дигидро-1 Н-пиррол-3-карбоновых кислот. Журн. орг. химии. 2015. Т. 51. № 6. С. 877–879.
2. Муковоз П.П., Горбунова А.В., Козьминых В.О., Слепухин П.А. Синтез и строение (1E)-1-(4-ацетил-3-гидрокси-1-(4-метилфенил)-5-фенил-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден)пропан-2-она. Сб. тр. Междунар. науч.-практич. конф. в 3-х ч. «Современное научное знание: теория, методология, практика». Смоленск. 2016. С. 69–71.
3. Козьминых В.О., Муковоз П.П. Новые представления о взаимодействии 1,3,4,6-тетракарбонильных систем с азометинами, краткий обзор реакций с аминами и азинами. Приволж. науч. вестн. 2015. Т. 45. № 5-1. С. 33–43.

### REFERENCES

1. Mukovoz P.P., Koz'minykh V.O., Koz'minykh E.N., Andreeva V.A., El'tsov O.S., Slepukhin P.A. Method of synthesis and structure of (5E)-5-(2-alkoxy-2-oxoethylidene)-4-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-2,5-dihydro-1 H-pyrrole-3-carboxylates. Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51. N 6. P. 860–863. DOI: 10.1134/S107042801506007X.
2. Mukovoz P.P., Gorbunova A.V., Koz'minykh V.O., Slepukhin P.A. Synthesis and structure of (1E)-1-(4-acetyl-3-hydroxy-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1,5-dihydro-2H-pyrrole-2-ilydene)propan-2-on. Proceedings of Int. Sci.-Pract. Conf. “Modern scientific knowledge, methodology, practices”. Smolensk. 2016. P. 69–71 (in Russian).
3. Koz'minykh V.O., Mukovoz P.P. New point of view towards the reaction of 1,3,4,6-tetracarbonyl systems with azomethines, brief review of amine and azine reactions. Privolzh. nauch. vestn. 2015. V. 45. N 5-1. P. 33–43 (in Russian).

4. **Козьминых В.О., Муковоз П.П.** Трёхкомпонентные реакции 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений с ариламинами и кетонами или ароматическими альдегидами. *Естеств. и математ. науки в совр. мире*. 2015. № 36-37. С. 178-187.
5. **Муковоз П.П., Слепухин П.А., Козьминых В.О., Андреева В.А., Ельцов О.С., Ганебных И.Н., Козьминых Е.Н.** Особенности реакции эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот с ацетоном и п-толуидином. *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85. № 12. С. 1983–1988.
6. **Hesse M., Meier H., Zeeh B.** Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. 2nd Edition. Stuttgart: Thieme. 2008. P. 453.
7. **Sheldrick G.M.** A Short history of SHELX. *J. Acta Cryst.* 2008. V. 64. N 1. P. 112–122.
8. **Муковоз П.П., Тарасова В.А., Козьминых В.О.** Синтез и особенности строения метиловых эфиров 3,4,6-триоксоалкановых кислот. *Журн. орг. химии*. 2014. Т. 50. Вып. 11. С. 1698–1700.
4. **Koz'minykh V.O., Mukovoz P.P.** Three component reactions of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds with arylamines and ketones or aromatic aldehydes. *Estestv. i matemat. nauki v sovr. mire*. 2015. N 36-37. P. 178-187 (in Russian).
5. **Mukovoz P.P., Slepukhin P.A., Koz'minykh V.O., Andreeva V.A., El'tsov O.S., Ganebnykh I. N., Koz'minykh E.N.** Features of the reaction of 3,4- dihydroxy-6-oxo-2,4-alkadienoic acid esters with acetone and p-toluidine. *Rus. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 12. P. 2715–2720. DOI: 10.1134/S1070363215120087.
6. **Hesse M., Meier H., Zeeh B.** Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. 2nd Edition. Stuttgart: Thieme. 2008. P. 453.
7. **Sheldrick G.M.** A Short history of SHELX. *J. Acta Cryst.* 2008. V. 64. N 1. P. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
8. **Mukovoz P.P., Tarasova V.A., Kozminykh V.O.** Synthesis and structural features of 3,4,6-trioxoalkanoic acids methyl esters. *Rus. J. Org. Chem.* 2014 V. 50. N 11. P. 1687–1689. DOI: 10.1134/S1070428014110244.

Поступила в редакцию 30.06.2016  
Принята к опубликованию 15.11.2016

Received 30.06.2016  
Accepted 15.11.2016

**Для цитирования:**

Опра Д.П., Гнеденков С.В., Лапташ Н.М., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л. Оксифторид молибдена – материал положительного электрода Li-ионного аккумулятора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 63–70.

**For citation:**

Opra D.P., Gnedenkov S.V., Laptash N.M., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L. Molybdenum oxyfluoride as material of positive-electrode for Li-ion battery. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 63–70.

УДК 544.643.076.2; 544.6.076.324.4

**Д.П. Опра, С.В. Гнеденков, Н.М. Лапташ, А.А. Соколов, С.Л. Синебрюхов**

Денис Павлович Опра (✉)

Группа химических источников тока, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: ayacks@mail.ru (✉)

Сергей Васильевич Гнеденков

Отдел электрохимических систем и процессов модификации поверхности, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: svg21@hotmail.com

Наталья Михайловна Лапташ

Лаборатория оптических материалов, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: laptash@ich.dvo.ru

Александр Александрович Соколов

Группа химических источников тока, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

Кафедра судовой энергетики и автоматики, Дальневосточный федеральный университет, 8, ул. Суханова, Владивосток, Российская Федерация, 690091

E-mail: alexsokol90@mail.ru

Сергей Леонидович Синебрюхов

Лаборатория нестационарных поверхностных процессов, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: sls@ich.dvo.ru

## **ОКСИФТОРИД МОЛИБДЕНА – МАТЕРИАЛ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА Li-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**

*Li-ионные аккумуляторы широко используются в качестве источников питания для портативной техники (планшетов, смартфонов, фотоаппаратов, ноутбуков и т.п.), медицинского оборудования и электроинструмента. В то же время, перспективы применения Li-ионных аккумуляторов в энергообеспечивающих узлах гибридного и электроавтомобилей, модулей резервного бесперебойного питания, подводной робототехники определяются разработкой новых катодных материалов, характеризующихся высоким энергозапасом. Оксиды переходных металлов (например, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.), представляют собой перспективные катодные материалы для Li-ионных аккумулято-*

ров. Достоинствами оксидов переходных металлов в сравнении с традиционными материалами положительного электрода ( $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiFePO_4$ ,  $LiMn_2O_4$ ) является повышенная теоретическая удельная емкость. В то же время, слабая обратимость электрохимического процесса препятствует их потенциальному применению. При этом известно, что частичное замещение кислорода фтором способствует повышению стабильности циклирования и вместе с тем надежности материалов. В настоящей работе, нестехиометрический оксифторид молибдена,  $MoO_{2,8}F_{0,2}$ , ромбической структуры с параметрами ячейки, близкими к слоистому  $MoO_3$ , синтезирован твердофазным методом. С использованием рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены структурные и морфологические особенности оксифторида молибдена. Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что частичное замещение  $O^{2-}$  анионами  $F^-$  в структуре  $MoO_3$  приводит к повышению электропроводности ( $1,8 \cdot 10^{-6}$  См/см для  $MoO_{2,8}F_{0,2}$  против  $4,4 \cdot 10^{-9}$  См/см для  $MoO_3$ ), что связано с перераспределением заряда в решетке, приводящем к понижению в некоторой мере степени окисления молибдена за счет появления  $Mo^{5+}$ . В рамках данного исследования оксифторид молибдена оценен в качестве катодного материала Li-ионного аккумулятора. В частности, посредством гальваниостатического разряда/заряда показано, что  $MoO_{2,8}F_{0,2}$  характеризуется повышенной стабильностью циклирования по сравнению с  $MoO_3$ , вследствие ослабления электростатического взаимодействия между ионами  $Li^+$  и слоями искаженных октаэдров  $MoO_6$ . 10-кратное циклирование оксифторида молибдена при плотности тока 30 мА/г в диапазоне от 3,5 до 1,5 В показало, что его обратимая емкость составляет 160 мА·ч/г, в то время как емкость  $MoO_3$  не превышает 120 мА·ч/г. Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм электрохимического взаимодействия оксифторида молибдена с ионами  $Li^+$ . Полученные данные отражают перспективность разработанного способа модификации положительного электрода Li-ионного аккумулятора на основе оксида переходного металла.

**Ключевые слова:** Li-ионный аккумулятор; катод;  $MoO_3$ ; оксифторид молибдена; необратимая емкость; циклируемость

**D.P. Opra, S.V. Gnedenkov, N.M. Laptash, A.A. Sokolov, S.L. Sinebryukhov**

Denis P. Opra (✉)

Group of Power Sources, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: ayacks@mail.ru (✉)

Sergey V. Gnedenkov

Department of Electrochemical Systems and Processes of Surface Modification, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: svg21@hotmail.com

Nataliya M. Laptash

Laboratory of Optic Materials, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: laptash@ich.dvo.ru

Alexander A. Sokolov

Group of Power Sources, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

Department of Marine Energy and Automation, Far Eastern Federal University, st. Suhanova, 8, Vladivostok, Russia, 690091

E-mail: alexsokol90@mail.ru

Sergey L. Sinebryukhov

Laboratory of Nonstationary Surface Processes, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: sls@ich.dvo.ru

## MOLYBDENUM OXYFLUORIDE AS MATERIAL OF POSITIVE-ELECTRODE FOR Li-ION BATTERY

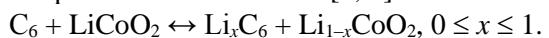
*Li-ion batteries have widely used as a power sources for portable electronics (tablets, smartphones, cameras, notebooks, etc.), medical devices, and electric tools. At the same time, the application of Li-ion batteries technology for hybrid and electric vehicles, uninterruptible power supplies, unmanned underwater vehicles, etc. depends on designing of new electrode materials with high energy storage capacity. Transition metals oxides (for example, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.) are very promising cathode materials for Li-ion batteries. They have high theoretical specific capacities in comparison with conventional positive electrode materials (LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). However, low reversibility of the electrochemical process limits their use. At the same time, it is well known that partial substitution of the O atoms on F atoms improves the cycling stability of electrode materials. Within the scopes of the present work, nonstoichiometric orthorhombic molubdenum oxyfluoride, MoO<sub>2.8</sub>F<sub>0.2</sub>, with the lattice parameters close to the layered MoO<sub>3</sub> has been synthesized by solid-phase method. The structural and morphological features of MoO<sub>2.8</sub>F<sub>0.2</sub> were investigated by the X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. According to the electrochemical impedance spectroscopy data the the substitution of the O atoms on F atoms in MoO<sub>3</sub> structure leads to conductivity increasing from 4.4·10<sup>-9</sup> S cm<sup>-1</sup> (MoO<sub>3</sub>) to 1.8·10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> (MoO<sub>2.8</sub>F<sub>0.2</sub>) due to charge redistribution in the crystal lattice resulting from the reduction of Mo<sup>6+</sup> to Mo<sup>5+</sup>. The molubdenum oxyfluoride was investigated as a cathode for the Li-ion battery. In particular, galvanostatic discharge/charge measurements showed that MoO<sub>2.8</sub>F<sub>0.2</sub> exhibits a higher cycling stability in comparison with molybdenum oxide due to shielding the electrostatic interaction between the Li<sup>+</sup> and MoO<sub>6</sub> layers. It was established that molubdenum oxyfluoride yields higher reversible capacity (160 mAh g<sup>-1</sup>) after 10-fold cycling at a current density of 30 mA/g in the range from 3.5 to 1.5 V in comparison with MoO<sub>3</sub> (120 mAh g<sup>-1</sup>). The electrochemical reaction mechanism has been investigated by the cyclic voltammetry method. Thus, the obtained results represent that the suggested method for modification of positive electrode material based on transition metal oxide is efficient in terms of the electrochemical performance of the battery systems.*

**Key words:** Li-ion battery; cathode; MoO<sub>3</sub>; molybdenum oxyfluoride; irreversible capacity; cycling stability

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день Li-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из наиболее востребованных источников питания. В традиционном ЛИА роль положительного электрода выполняет литированный оксид металла (как правило LiCoO<sub>2</sub>, реже – LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), а отрицательно-

го – углеродный материал (обычно графит), интеркалированный ионами Li<sup>+</sup> [1, 2]:



Использование литированного оксида металла обеспечивает высокое рабочее напряжение ЛИА (3,3-3,9 В). Однако, несмотря на то, что максимальная теоретическая емкость литированного оксида кобальта достигает 274 мА·ч/г, практиче-

ская – не превышает 150 мА·ч/г, что связано с необратимыми структурными изменениями при извлечении более чем 50%  $\text{Li}^+$  из  $\text{LiCoO}_2$ . Таким образом, недостаточная емкость (120-150 мА·ч/г.) в совокупности с токсичностью и дороговизной кобальта, низкой стабильностью литированного оксида никеля при циклировании, снижением емкости литий-марганцевой шпинели при повышенных плотностях тока в значительной степени затрудняют расширение области применения Li-ионных аккумуляторов традиционной конструкции [3, 4]. В этом ключе фундаментальной задачей является разработка экологически безопасных материалов положительных электродов ЛИА, обладающих повышенными удельными характеристиками.

Оксид молибдена  $\text{MoO}_3$ , обладающий слоистой структурой ромбической сингонии, представляет собой перспективный материал для внедрения ионов  $\text{Li}^+$ , а, следовательно, для его использования в ЛИА. Слоистая структура  $\alpha\text{-MoO}_3$  (пр. гр.  $Pbnm$ ) построена из искаженных октаэдров  $\text{MoO}_6$ , связанных между собой ребрами в направлении (001) и вершинами в направлении (100). Взаимодействие между слоями осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, действующих между атомами кислорода. Два типа пустот в структуре  $\alpha\text{-MoO}_3$  (тетраэдрические и октаэдрические) доступны для размещения ионов, таких как литий [5]. Максимальная теоретическая удельная емкость  $\text{MoO}_3$  относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  достигает  $C = 1117 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , а изменение объема при литировании не превышает 4% [6, 7]. Основными недостатками оксида молибдена являются низкая электропроводность и затрудненная твердотельная диффузия  $\text{Li}^+$  [8, 9]. По мнению ряда исследователей, многообещающим способом модификации оксидных материалов электродов ЛИА является частичное замещение кислорода фтором. Например, в [10-12] показано, что введение незначительного количества  $\text{F}^-$  в  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  повышает стабильность при циклировании, в том числе при высокой плотности тока вплоть до 10С.

В настоящей работе, осуществлен синтез оксифторида молибдена  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ , оценена перспективность его использования в качестве катода ЛИА в сравнении с оксидом молибдена  $\text{MoO}_3$ .

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нестехиометрический оксифторид молибдена  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  получали твердофазным взаимодействием молибденовой кислоты ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) и гидрофторида аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) в квазизоба-

рических условиях при исходном мольном соотношении реагентов  $\text{H}_2\text{MoO}_4:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:(0,3-0,5)$  и температуре  $420 \pm 10^\circ\text{C}$ . Полученный  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  имел вид порошкообразного вещества сине-черного цвета. Анализ физико-химических и электрохимических характеристик  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  проводили в сравнении с коммерческим  $\text{MoO}_3$  (чистота 99,9%).

С целью усреднения материалов по гранулометрическому составу и повышения развитости поверхности проводили их измельчение в мельнице планетарного типа Fritch Pulverisette 7 premium line (ФРГ) в течение 20 циклов, каждый из которых включал активную (измельчение длительностью 10 мин при скорости 450 об/мин) и пассивную стадии (пауза длительностью 25 мин). Материал размольных стаканов и мелюющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ .

Анализ морфологической структуры осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Наличие кристаллических фаз фиксировали посредством рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (ФРГ) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Отнесение рефлексов проводили с привлечением программного обеспечения EVA в соответствии с базой данных PDF-2 2006 г. выпуска. Электропроводность определяли методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) по двухэлектродной схеме при комнатной температуре с помощью системы Solartron SI 1260 (Великобритания). Расчет удельной проводимости осуществляли путем моделирования экспериментальных спектров параллельной  $R\text{-CPE}$ -цепочкой в диапазоне частот 100 Гц–10 кГц, в котором, как правило, оцениваются объемные свойства материала.

Электродную массу получали путем смешивания 80 мас.% активного компонента ( $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  или  $\text{MoO}_3$ ), 10 мас.% электропроводной добавки (ацетиленовой сажи) и 10 мас.% связующего вещества (поливинилиденфторид, растворенный в *N*-метилпирролидоне при концентрации 0,025 г/см<sup>3</sup>). Пасту на медный токосъемник (толщина 10 мкм) наносили с помощью автоматического устройства MTI EQ-AFA-I (США). Электродную пластину подвергали сушке в вакуумной печи MTI DZF-6020-110P (США) при 60 °C в течение 12 ч. Рабочие электроды диаметром 1,5 см вырубали из электродной пластины с привлечением устройства MTI EQ-T06-Disc (США). Толщина положительного электрода составляла 70 мкм. Содержание активного вещества на 1 см<sup>2</sup> электрода достигало 5 мг.

Источник тока изготавливали в сухом боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона с использованием двухэлектродной ячейки MTI STC-19 (США). Диск металлического лития толщиной 0,1 мм использовали в качестве как противоэлектрода, так и электрода сравнения. При этом разряд ячейки соответствовал интеркаляции  $\text{Li}^+$  в  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$ , а заряд – деинтеркаляции. Электролит представлял собой 1 М раствор тетраацетилбората лития  $\text{LiBF}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксизэтана в соотношении 3 : 1. Сепаратор, изготовленный из полипропиленового нетканого материала, прокладывали между электродами. Время стабилизации напряжения разомкнутой цепи системы после сборки составляло не менее 10 ч.

Электрохимические испытания относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  проводили с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимической системы оценивали посредством гальваностатического разряда/заряда при плотности тока 30 мА/г в диапазоне от 3,5 до 1,5 В в течение 10 циклов. Электрохимическое поведение исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в диапазоне от 3,5 до 1,5 В в течение 5 циклов. Для получения достоверных результатов измерения проводили на 5 однотипных ячейках.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и строение нестехиометрического оксифторида молибдена  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  описаны ранее [13, 14]. Результаты исследования, проведенного методом СЭМ (рис. 1), характеризующие размер частиц  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и коммерческого  $\text{MoO}_3$  не обнаруживают существенных морфологических отличий между материалами после их измельчения. Результаты исследования микроструктуры при повышенном увеличении показывают высокоразвитую поверхность частиц, что потенциально способствует протеканию электрохимического взаимодействия с  $\text{Li}^+$  ионами.

Данные рентгенофазового анализа  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$  приведены на рис. 2. Пики на дифрактограммах соответствуют рефлексам, характерным для оксида молибдена  $\alpha\text{-MoO}_3$  с ромбической кристаллической решеткой (JSCD № 01-089-5108, пространственная группа  $Pbnm$ ). В целом после частичного замещения  $\text{O}^{2-}$  анионами  $\text{F}^-$  кристаллическая структура оксида молибдена сохраняется, в то же время, некоторое изменение параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  (рис. 2) свидетельствует о

трансформации элементарной ячейки. Частичное замещение  $\text{O}^{2-}$  анионами  $\text{F}^-$  в структуре  $\text{MoO}_3$  вызывает перераспределение заряда в решетке, приводящее к снижению в некоторой мере степени окисления молибдена за счет появления  $\text{Mo}^{5+}$ , что согласуется с данными [13, 14].

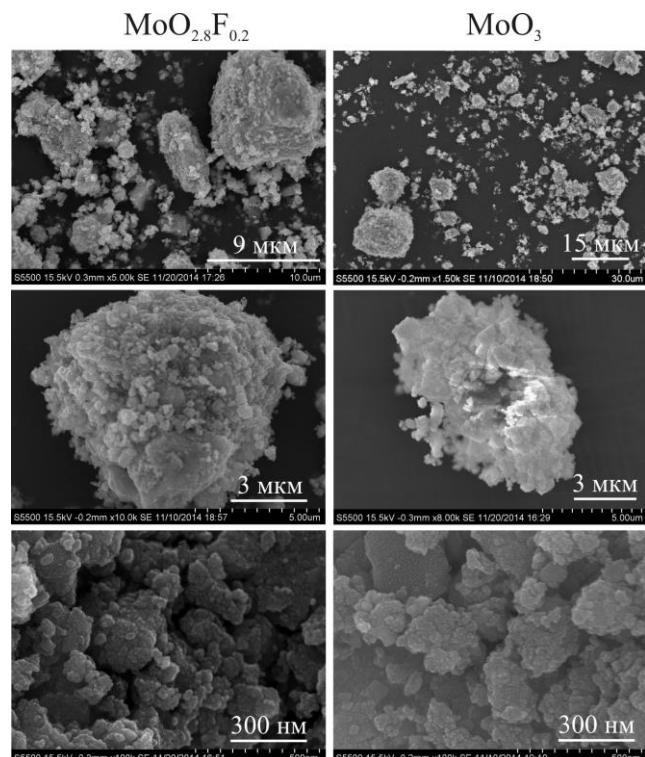


Рис. 1. СЭМ-изображения  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$ , полученные при различном увеличении

Fig. 1. SEM-images of  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  and  $\text{MoO}_3$  at different magnification

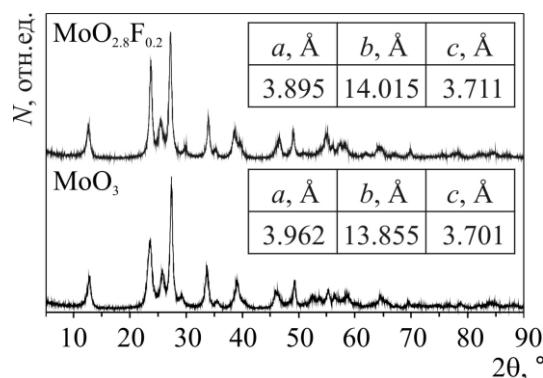


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$  ( $N$  – интенсивность,  $\theta$  – брэгговский угол)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  and  $\text{MoO}_3$  ( $N$  – intensity,  $\theta$  – Bragg angle)

Согласно данным, полученным методом ЭИС, частичное замещение  $\text{O}^{2-}$  анионами  $\text{F}^-$  в структуре  $\text{MoO}_3$  приводит к повышению электропроводности, что связано с перераспределением заряда в решетке. В частности, удельная электропро-

водность  $\text{MoO}_3$  составила  $4,4 \cdot 10^{-9}$  См/см, в то время как электропроводность оксифторида достигла величины  $1,8 \cdot 10^{-6}$  См/см.

Результаты гальваностатического циклирования  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и коммерческого  $\text{MoO}_3$  относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  при плотности тока 30 мА/г в диапазоне 3,5-1,5 В представлены на рис. 3. Анализ полученных данных показывает, что начальная (интеркаляционная) емкость первого цикла  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$  составляет 290 и 280 мА·ч/г соответственно. Согласно [15, 16] электрохимический токообразующий процесс, протекающий в диапазоне 3,5-1,5 В и описываемый реакцией

$y\text{Li}^+ + y\text{e}^- + \text{MoO}_3 \leftrightarrow \text{Li}_y\text{MoO}_3$ ,  $0 \leq y \leq 1,5$ , сопровождается интеркаляцией ионов  $\text{Li}^+$ , как в тетраэдрические (между  $\text{MoO}_6$  октаэдрами в пределах слоя) пустоты кристаллической решетки оксида молибдена, так и в октаэдрические (пространство между слоями  $\text{MoO}_6$ ). На разрядных кривых данная особенность отражается изменением угла наклона в результате эволюции потенциала ячейки. В частности, внедрение  $\text{Li}^+$  в тетраэдрические пустоты происходит при 2,7 В, в то время как интеркаляции между слоями соответствует диапазон от 2,5 до 1,5 В. При этом исследователи [15, 16] отмечают, что внедрение ионов лития в тетраэдрические пустоты кристаллической решетки оксида молибдена является слабообратимым процессом. Заряд первого цикла характеризует деинтеркаляцию катионов лития из  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  и  $\text{MoO}_3$ . Емкость оксифторида, реализованная на данном этапе, составила 245  $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ , в то время как эта величина для  $\text{MoO}_3$  равна 230  $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ .

Внешний вид гальваностатических разрядных кривых пятого цикла соответствует результатам первоначального разряда. Емкость  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  в результате разряда пятого цикла составляет 230  $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ , в то время как для  $\text{MoO}_3$  – 210  $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ . Соответствующие пятому циклу разрядные емкости  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  и  $\text{MoO}_3$  эквивалентны 220 и 190  $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ , соответственно.

Результаты, полученные в ходе десятикратного циклирования  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$  относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , показывают снижение удельной емкости как для оксида, так и для оксифторида молибдена. В то же время интеркаляционная емкость  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  (170  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ) превышает емкость  $\text{MoO}_3$  (140  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ). Значения зарядной емкости десятого цикла достигают 160 и 120  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  для  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$ , соответственно. Таким образом, эффективность использования оксифторида после десятого цикла разряда/заряда достигает 94%. Достигнутая емкость  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  не уступает результатам работ

[16-18], посвященным исследованию перспективности использования в качестве катода ЛИА оксида молибдена, состоящего из частиц микронного или даже субмикронного размера.

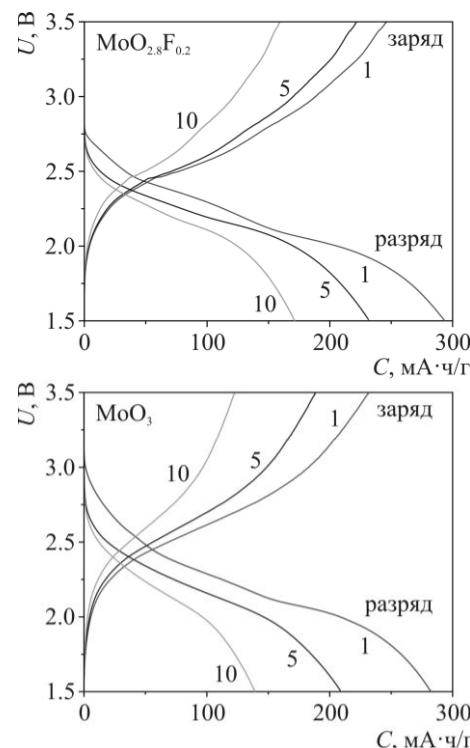


Рис. 3. Кривые разряда-заряда 1-го, 5-го и 10-го циклов  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$ , полученные при плотности тока 30 мА/г в диапазоне от 3.5 до 1.5 В (U – потенциал электрода отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , условная единица).

Fig. 3. Discharge-charge curves for 1st, 5th and 10th cycles of MoO<sub>2.8</sub>F<sub>0.2</sub> and MoO<sub>3</sub>, obtained at current density of 30 mA/g in the range from 3.5 to 1.5 V (U-electrode potential relative to Li<sup>+</sup>/Li, C-specific capacity)

Полученные данные позволяют сделать вывод о повышенной обратимости интеркаляции – деинтеркаляции  $\text{Li}^+$  в структуре оксифторида  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  по сравнению с  $\text{MoO}_3$ . Согласно [13, 14] частичное замещение  $\text{O}^{2-}$  анионами  $\text{F}^-$  осуществляется по концевым позициям лиганда в полиздре, что, по-видимому [19], приводит к ослаблению электростатического взаимодействия между ионами  $\text{Li}^+$  и слоями  $\text{MoO}_3$ . Перераспределение заряда в решетке способствует частичному понижению степени окисления молибдена, что приводит к повышению электропроводности на три порядка.

Циклические вольтамперограммы первого и пятого циклов разряда/заряда (рис. 4), описывающие интеркаляцию и деинтеркаляцию катионов  $\text{Li}^+$  в структуру  $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  и  $\text{MoO}_3$ , имеют вид, свойственный для процессов обратимого типа. Оксид и оксифторид молибдена характеризуются

схожим поведением ЦВ-кривых, присущим  $\text{MoO}_3$  [19, 20], что говорит об общем реакционном механизме. Наличие пиков в катодных областях ЦВ-кривых первого цикла около 1,7–1,8 В, 2,1–2,2 В, 2,3–2,4 В и 2,7–2,8 В определяется интеркаляцией  $\text{Li}^+$  в структуру оксида молибдена. Анодные пики вблизи 2,5 В и 2,8–2,9 В отражают деинтеркаляцию катионов лития. При этом для  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  наблюдается смещение потенциала на 80–100 мВ в сторону более низких значений, что, по-видимому, связано с ослаблением электростатического взаимодействия между ионами  $\text{Li}^+$  и слоями  $\text{MoO}_3$ . Присутствие пика при 3,3 В в катодной области вольтамперограммы первого цикла  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  и соответствующего ему анодного пика при 3,2 В, возможно, связано с облегченным внедрением  $\text{Li}^+$  в тетраэдрические пустоты кристаллической решетки. Несимметричность пиков, соответствующих интеркаляции и деинтеркаляции  $\text{Li}^+$  в катодной и анодной областях, свидетельствуют о не-полном извлечении внедренных ионов  $\text{Li}^+$ . Полученные результаты соответствуют данным гальваностатического циклирования  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  и  $\text{MoO}_3$  относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . ЦВ-кривые пятого цикла по положению и интенсивности пиков несколько отличаются от ЦВ-кривых первого цикла,

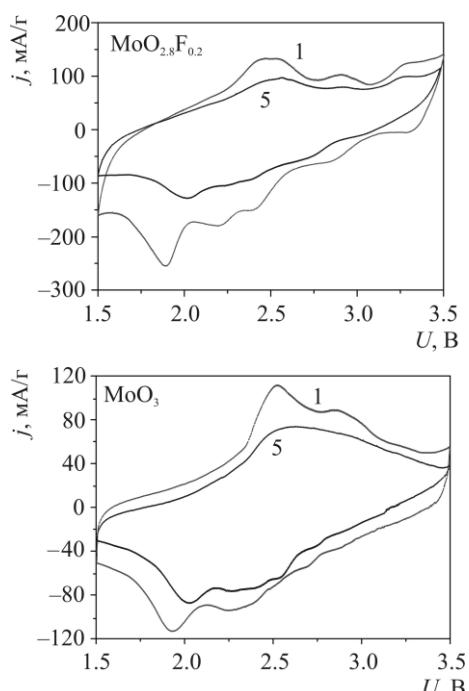


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  и  $\text{MoO}_3$ , полученные при 100 мкВ/с в диапазоне 3,5–1,5 В ( $j$  – плотность тока,  $U$  – потенциал электрода отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )  
Fig. 4. Cyclic voltamograms of  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  and  $\text{MoO}_3$  recorded at 100  $\mu\text{V/s}$  in the range of 3,5–1,5 V ( $j$  – current density,  $U$  – electrode potential relative to  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )

что определяется протеканием необратимых процессов по мере циклирования, в том числе, неполной деинтеркаляцией  $\text{Li}^+$  и формированием твердоэлектролитного слоя на границе раздела электрод/электролит [21, 22].

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе твердофазным методом синтезирован нестехиометрический оксифторид молибдена,  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ , ромбической структуры с параметрами ячейки, близкими к слоистому  $\text{MoO}_3$ . Методами гальваностатического разряда/заряда и циклической вольтамперометрии изучены электрохимическое поведение оксифторида и механизм протекания токообразующего процесса. По результатам 10-кратного циклирования в диапазоне от 3,5 до 1,5 В при плотности тока 30  $\text{mA/g}$  установлено, что обратимая емкость  $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$  достигает 160  $\text{mA}\cdot\text{ч/g}$ , в то время как емкость  $\text{MoO}_3$  составляет 120  $\text{mA}\cdot\text{ч/g}$ . Частичное замещение  $\text{O}^{2-}$  анионами  $\text{F}^-$  осуществляется по концевым позициям лиганда в полиздре, что приводит к ослаблению электростатического взаимодействия между ионами  $\text{Li}^+$  и слоями октаэдров  $\text{MoO}_6$ , тем самым, облегчая электрохимический процесс. Перераспределение заряда в решетке, вызывающее понижение в некоторой мере степени окисления молибдена, способствует повышению электропроводности материала:  $4,4 \cdot 10^{-9}$  См/см (для оксида молибдена) и  $1,8 \cdot 10^{-6}$  См/см (для оксифторида). Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано, что оксифторид молибдена представляет собой перспективный катодный материал для Li-ионного аккумулятора.

*Состав, структурные, морфологические и электрохимические свойства изучены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-33-00009) и Федерального агентства научных организаций. Электрофизические исследования выполнены за счет средств гранта ВР (руководитель – А.А. Соколов, конкурс 2016–2017 гг.) молодым ученым, аспирантам и студентам.*

## ЛИТЕРАТУРА

### REFERENCES

- Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries. *Chem. Rev.* 2015. V. 84. N 8. P. 826–852. DOI: 10.1070/RCR4497.
- Makaev S.V., Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Tret'yakov Yu.D., Kulova T.L., Skundin A.M., Brylev O.A. Electrochemical intercalation of lithium into nanocrystalline ceria. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 7. P. 991–994. DOI: 10.1134/S0036023610070016.
- Tsivadze A.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M. Fundamental problems of lithium-ion rechargeable batteries.

- Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. P. 145–150. DOI: 10.1134/S2070205113020081.
4. **Kuryavyi V.G., Ustinov A.Yu., Opra D.P., Zverev G.A., Kaidalova T.A.** Composite containing nanosized titanium oxide and oxyfluoride and carbon synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge. *Mater. Lett.* 2014. V. 137. P. 398–400. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.09.007.
  5. **Hashem A.M., Grout H., Mauger A., Zaghib K., Julien C.M.** Electrochemical properties of nanofibers  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> as cathode materials for Li batteries. *J. Power Sources.* 2012. V. 219. P. 126–132. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.093.
  6. **Shembel E., Apostolova R., Nagirny V., Kirsanova I., Grebenkin P., Lytvyn P.** Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2005. V. 9. P. 96–105. DOI: 10.1007/s10008-004-0565-2.
  7. **Nadimicherla R., Chen W., Guo X.** Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelt composite positive electrode materials for lithium battery application. *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 66. P. 140–146. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.02.036.
  8. **Leroux F., Nazar L.F.** Uptake of lithium by layered molybdenum oxide and its tin exchanged derivatives: high volumetric capacity materials. *Solid State Ionics.* 2000. V. 133. P. 37–50. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00701-3.
  9. **Liu C., Wang Y., Zhang C., Li X., Dong W.** In situ synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/graphene composites as anode materials for lithium ion battery. *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 143. P. 1111–1118. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.11.011.
  10. **Sin B.C., Lee S.U., Jin B., Kim H., Kim J.S., Lee S., Noh J., Lee Y.** Experimental and theoretical investigation of fluorine substituted LiFe0.4Mn0.6PO<sub>4</sub> as cathode material for lithium rechargeable batteries. *Solid State Ionics.* 2014. V. 260. P. 2–7. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.03.005.
  11. **Zhong S., Liu L., Liua J., Wang J., Yang J.** High-rate characteristic of F-substitution Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode materials for Li-ion batteries. *Solid State Commun.* 2009. V. 149. P. 1679–1683. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.06.019.
  12. **Yue P., Wang Z., Guo H., Xiong X., Li X.** A low temperature fluorine substitution on the electrochemical performance of layered LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>–zFz cathode materials. *Electrochim. Acta.* 2013. V. 92. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.01.018.
  13. **Laptash N.M., Nikolenko Yu.M., Mishchenko N.M.** Mixed-valence molybdenum in nonstoichiometric oxyfluorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42. P. 681–684.
  14. **Melnichenko E.I., Laptash N.M., Kaidalova T.A., Epov D.G.** Vzaimodeistvie molibdenovoj kisloti' s gidroftoridom amoniya. *Zh. Neorg. Khim.* 1988. V. 33. P. 906–910.
  15. **Noerochim L., Wang J.-Z., Wexler D., Chao Z., Liu H.-K.** Rapid synthesis of free-standing MoO<sub>3</sub>/graphene films by the microwave hydrothermal method as cathode for bendable lithium batteries. *J. Power Sources.* 2013. V. 228. P. 198–205. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.113.
  16. **Chen J.S., Cheah Y.L., Madhavi S., Lou X.W.** Fast synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorods with controlled aspect ratios and their enhanced lithium storage capabilities. *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 8675–8678. DOI: 10.1021/jp1017482.
  17. **Sen U.K., Mitra S.** Electrochemical activity of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nano-belts as lithium-ion battery cathode. *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 11123–11131. DOI: 10.1039/C2RA21373G.
  18. **Gunawardhana N., Park G.-J., Dimov N., Thapa A.K., Nakamura H., Wang H., Ishihara T., Yoshio M.** Constructing a novel and safer energy storing system using a graphite cathode and a MoO<sub>3</sub> anode. *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 7886–7890. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.059.
  19. **Nadimicherla R., Liu Y., Chen K., Chen W.** Electrochemical performance of new  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelt cathode materials for rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Sci.* 2014. V. 34. P. 43–48. DOI: 10.1016/j.solidstatosciences.2014.05.012.
  20. **Sen U.K., Mitra S.** Synthesis of molybdenum oxides and their electrochemical properties against Li. *Energ. Procedia.* 2014. V. 54. P. 740–747. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.315.
  21. **Kulova T.L., Nikol'skaya N.F., Skundin A.M.** Irreversible processes during the lithium intercalation into graphite: the passive film formation. *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. P. 558–563. DOI: 10.1134/S102319350805008X.
  22. **Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I.** Structural and electrochemical investigation of nanostructured C:TiO<sub>2</sub>–TiOF<sub>2</sub> composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge. *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 621. P. 364–370. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.023.

Поступила в редакцию 24.06.2016  
Принята к опубликованию 08.11.2016

Received 24.06.2016  
Accepted 08.11.2016

**Для цитирования:**

Овчинников Г.А., Горских В.А., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. Кинетика адсорбции формальдегида из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 71–74.

**For citation:**

Ovchinnikov G.A., Gorskih V.A., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. Kinetics of formaldehyde adsorption from aqueous solutions with synthetic zeolites in presence of phosphoric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 71–74.

УДК 541.18.03 + 541.1

**Г.А. Овчинников, В.А. Горских, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов**

Григорий Андреевич Овчинников, Валентина Андреевна Горских, Вадим Салаватович Тухватшин (✉),  
Рифкат Фаатович Талипов

Кафедра органической и биоорганической химии, Башкирский государственный университет, ул. З. Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация, 450076.

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru (✉)

**КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Рассмотрена кинетика адсорбции синтетическими цеолитами формальдегида из водных растворов в присутствии фосфорной кислоты. Для ряда цеолитов типов A и X рассчитаны значения коэффициентов внешнего массопереноса и внутренней диффузии. Выявлено влияние величины диаметра пор цеолитов на вклад внешнего массопереноса или внутренней диффузии в процессе адсорбции формальдегида. Определено время установления сорбционного равновесия.*

**Ключевые слова:** формальдегид, синтетические цеолиты типов А и X, кинетика адсорбции

УДК 541.18.03 + 541.1

**G.A. Ovchinnikov, V.A. Gorskih, V.S. Tukhvatshin, R.F. Talipov**

Grigory A. Ovchinnikov, Valentina A. Gorskih, Vadim S. Tukhvatshin (✉), Rifkat F. Talipov

Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Bashkir State University, Z. Validi st., 32, Ufa,  
450076, Russia

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru (✉)

**KINETICS OF FORMALDEHYDE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH  
SYNTHETIC ZEOLITES IN PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID**

*It is known that 4,4-dimethyl-1,3-dioxane is a key intermediate for the industrial synthesis of isoprene. It is obtained by condensation of the aqueous solution of formaldehyde with isobutylene in the presence of phosphoric acid. In the last decade, synthetic zeolites were used for the above process. However, in this work were not considered features of interaction of reagents and*

*products of Prins reaction with porous materials. Therefore, the aim of this work was to study the adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid. The kinetics of adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid was carried out. For a series of zeolites of type A and X the values of the external and internal mass transfer diffusion coefficients were obtained. The effect of the value of the zeolite pore diameter in the contribution of the external or internal diffusion mass transfer in the process of adsorption of formaldehyde was founded. The time of the establishment of sorption equilibrium was obtained. As sorbents we have used synthetic zeolites with diameters of 3-9 Å. Adsorption of formaldehyde from aqueous solutions was investigated at (75 ± 1) °C from a limited volume under constant agitation (laboratory mechanical stirrer, 17 rps). Samples of a porous sorbent (the weight was (2.65 ± 0.10) g) were introduced into the solutions containing 50 mL of aqueous formaldehyde with the initial concentrations of 5.85-7.07 mol/l and 2.5 ml of 81% phosphoric acid. The contact time of the solution with samples of sorbents was ranged from 120 to 3600 s. The formaldehyde concentration in solution was determined by the sulfite method. Adsorption of formaldehyde (a) from aqueous solutions by synthetic zeolites material was evaluated according to the equation:  $a = [(c_0 - c_t) \cdot V] / m$ ,  $c_t$  – adsorbate concentration at various time points, mol/l;  $c_0$  – adsorbate concentration at the initial time, mol/l. Relative approach of the adsorption to equilibrium ( $\gamma$ ) was calculated according to the equation:  $\gamma = a / a_{max}$ ,  $a_{max}$  – adsorption at equilibrium, mg/g. Changing adsorbed formaldehyde (T) at different times was calculated according to the equation:  $T = -\ln(1-\gamma)$ . External diffusion mass transfer coefficients ( $\beta_n$ ) and internal diffusion from an aqueous formaldehyde solution were calculated using the equation:  $\beta_n = tga / T$ ,  $tga$  – the tangent linear portion of the graph according to the inclination angle  $T = f(t)$ . We have found that formaldehyde adsorption process from the aqueous solution in the presence of phosphoric acid for all used types of synthetic zeolites (KA, NaA, CaA, CaX, NaX) has been determined the values of the pore diameters of zeolites. It was shown that time of achievement of equilibrium sorption in the system formaldehyde-water-phosphoric acid in the case of all used synthetic zeolites is 600 s.*

**Key words:** formaldehyde, synthetic zeolites of types A and X, adsorption kinetics

## ВВЕДЕНИЕ

Известным способом получения 4,4-диметил-1,3-диоксана, ключевого полупродукта промышленного синтеза изопрена, является конденсация водного раствора формальдегида с изобутиленом в присутствии ортофосфорной кислоты [1]. В последнее десятилетие для проведения вышеописанного процесса использовались также цеолиты: осуществлено взаимодействие формальдегида с изобутиленом в присутствии цеолитов H-ZSM-5, H-Boralite, H-B-MCM-41 [2], либо с третибутилолом – в присутствии Fe(ZSM)-5, Al(ZSM)-5, H(Fe)ZSM-5, H(Al)ZSM-5 [3]. Однако в этих работах не рассматривались особенности взаимодействия реагентов и продуктов реакции Принса с цеолитами. Поэтому целью данной работы было изучение адсорбции формальдегида из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сорбентов использовались синтетические цеолиты марок KA, NaA, CaA, CaX, NaX (ОАО «Ишимбайский катализаторный завод», г. Ишимбай).

Адсорбция формальдегида из водных растворов изучалась при температуре (75±1) °C из ограниченного объема при постоянном перемешивании (лабораторная механическая мешалка, 17 об/с).

Навеска синтетического цеолита массой (2,65±0,10) г вводилась в раствор, содержащий 50 мл раствора формальдегида с диапазоном начальных концентраций 7,5-10,5 моль/л и 2,5 мл 81%-ной ортофосфорной кислоты. Время контакта раствора с образцами синтетических цеолитов составляло от 120 до 3600 с. Содержание формальдегида в растворе определяли сульфитным методом [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция формальдегида ( $a$ ) из водных растворов синтетическими цеолитами оценивалась по уравнению (1) [5]:

$$a = [(c_0 - c_t) \cdot V] / m, \quad (1)$$

где  $c_t$  – концентрация адсорбата в различные моменты времени, моль/л;  $c_0$  – концентрация адсорбата в начальный момент времени, моль/л.

Относительное приближение адсорбции к равновесию ( $\gamma$ ) рассчитывалось по уравнению (2) [5]:

$$\gamma = a/a_{\max}, \quad (2)$$

где  $a_{\max}$  – адсорбция при достижении равновесия, моль/г.

Изменение адсорбированного формальдегида ( $T$ ) в различные моменты времени рассчитывалось по уравнению (3) [5]:

$$T = -\ln(1-\gamma) \quad (3)$$

Коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса ( $\beta_n$ ) и внутренней диффузии формальдегида из водного раствора рассчитывались с использованием уравнения (4) [5]:

$$\beta_n = \operatorname{tg}\alpha / T, \quad (4)$$

где  $\operatorname{tg}\alpha$  – тангенс угла наклона линейного участка графика зависимости  $T = f(t)$ .

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции формальдегида из водных растворов на синтетических цеолитах KA, NaA, CaA, CaX, NaX представлены на рис. 1.

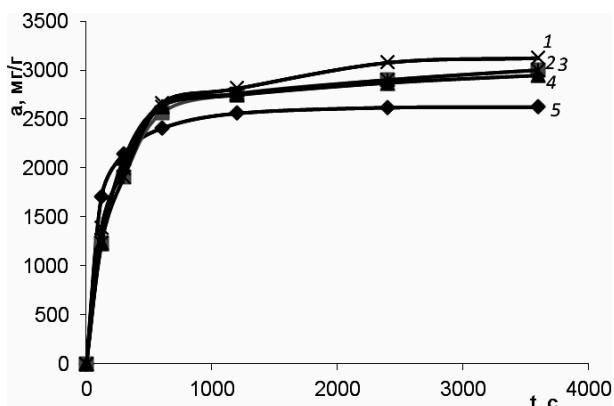


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции формальдегида из водных растворов в диапазоне концентраций 7,5 – 10,5 моль/л в присутствии фосфорной кислоты синтетическими цеолитами при температуре 75 °C

Fig. 1. Kinetic curves of formaldehyde adsorption from aqueous solutions in the concentration range of 7.5 - 10.5 mol / L in the presence of phosphoric acid by synthetic zeolites at the temperature of 75 °C

Для всех марок использованных синтетических цеолитов наблюдается высокая скорость адсорбции формальдегида в начальный период (до 600 с).

С увеличением времени контакта скорость адсорбции существенно уменьшается. Время достижения адсорбционного равновесия не зависит от марки цеолита и составляет 600 с.

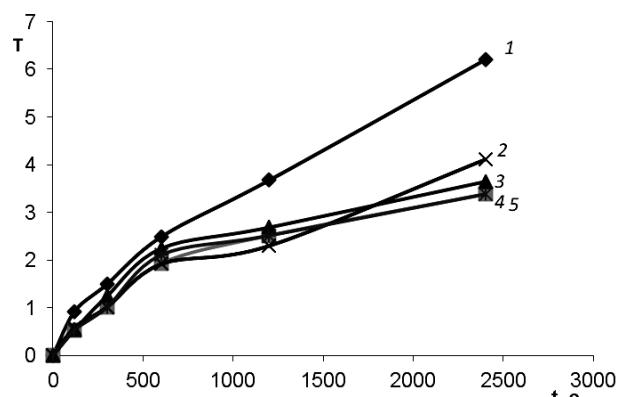


Рис. 2. Изменение количества адсорбированного вещества при адсорбции формальдегида из водного раствора в диапазоне концентраций 7,5 – 10,5 моль/л в присутствии фосфорной кислоты синтетическими цеолитами при температуре 75 °C  
Fig. 2. Change in quantity of the adsorbed substance at adsorption from an aqueous formaldehyde solution in a concentration range of 7.5 - 10.5 mol / L in the presence of phosphoric acid by a synthetic zeolites at the temperature of 75 °C

Кинетические данные во всей рассматриваемой области для синтетического цеолита марки KA удовлетворительно ( $R = 0,98$ ) описывается уравнением кинетики первого порядка, т.е. скорость адсорбции зависит только от концентрации формальдегида в растворе (рис. 2). Прямолинейная зависимость  $T = f(t)$  указывает на то, что процесс адсорбции лимитируется только внешним массопереносом. Отсутствие отклонения от прямой свидетельствует о том, что скорость адсорбции формальдегида синтетическим цеолитом KA не зависит от влияния внутренней диффузии.

Для синтетических цеолитов марок NaA, CaA, CaX, NaX кинетические данные также удовлетворительно ( $R = 0,98-0,99$ ) описываются уравнением кинетики первого порядка (рис. 2) в области до 600 с. Дальнейшее же отклонение (в области после 600 с) от прямой свидетельствует об увеличении влияния внутренней диффузии на скорость адсорбции формальдегида.

Коэффициенты внешнего массопереноса ( $\beta_n$ ) и внутренней диффузии рассчитаны с использованием уравнений (3) и (4). Процесс адсорбции формальдегида из водного раствора в случае цеолита KA с диаметром пор 3 Å определяется только лишь внешним массопереносом из объема раствора. В случае же адсорбции формальдегида синтетическими цеолитами марок NaA, CaA, CaX, NaX величины коэффициентов внешнего массоперено-

**Таблица**

**Кинетические параметры адсорбции формальдегида из водных растворов в диапазоне концентраций 7,5-10,5 моль/л синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты при температуре 75 °C**

**Table. Kinetic parameters of formaldehyde adsorption from aqueous solutions in the concentration range of 7.5-10.5 mol/l with synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid at the temperature of 75 °C**

Марка цеолита	Диаметр пор цеолита, Å	Коэффициент внешнего массопереноса ( $\beta_n$ ) с <sup>-1</sup>	Коэффициент внутренней диффузии, с <sup>-1</sup>
KA	3	$9,59 \cdot 10^{-4}$	—
NaA	4	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$
CaA	5	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
CaX	8	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
NaX	9	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$

са ( $\beta_n$ ) практически близки по значениям, а коэффициенты внутренней диффузии возрастают с

увеличением диаметра пор цеолитов (4-9 Å) (таблица). Вышеизложенные факты могут быть объяснены тем, что критический диаметр молекулы формальдегида лежит в пределах 4,0-4,2 Å [6].

**ВЫВОДЫ**

В результате нами установлено, что процесс адсорбции формальдегида синтетическими цеолитами (KA, NaA, CaA, CaX, NaX) из водного раствора в интервале концентраций 7,5-10,5 моль/л в присутствии фосфорной кислоты определяется величиной диаметра их пор: с увеличением диаметра пор цеолита наблюдается увеличение влияния внутренней диффузии на процесс адсорбции. Показано, что время достижения сорбционного равновесия в системе формальдегид-вода-фосфорная кислота составляет 600 с независимо от марки используемого синтетического цеолита.

**ЛИТЕРАТУРА**

- Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М: Наука. 2002. 696 с.
- Telalović S., Maheswari J.F., Ramanathan R., Chuah A., Hanefeld U. Synergy between Bronsted acid sites and Lewis acid sites. *Chemical communications*. 2008. V. 7345. N 38. P. 4631.
- Dumitriu E., Hulea V., Fechete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J. F., Guimon C. Isoprene by Prince condensation over acidic molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 181. N 1. P. 15–28.
- Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Вышш. шк. 2003. 463 с.
- Краснова Т.А., Голубева Н.С., Беляева О.В. Извлечение фенола из органоминеральных смесей. Актуальные проблемы современной науки. 2006. № 4. С. 143-146.
- Огородников К.С. Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.

**REFERENCES**

- Plate N.A., Slivinskiy E.V. The Basics of Chemistry and Monomers Technologies. M: Nayka. 2002. 696 p (in Russian).
- Telalović S., Maheswari J. F., Ramanathan R., Chuah A., Hanefeld U. Synergy between Bronsted acid sites and Lewis acid sites. *Chemical communications*. 2008. V. 7345. N 38. P. 4631.
- Dumitriu E., Hulea V., Fechete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J. F., Guimon C. Isoprene by Prince condensation over acidic molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 181. N 1. P 15–28.
- Fadeeva V.I., Shekhovtsova T.N., Ivanova V.M. The Basics of Analytical Chemistry. Practical course. M.: Vyssh. shk. 2003. 463 p. (in Russian).
- Krasnova T.A., Golybeva N.S., Belyaeva O.V. Extraction of phenol from organo-minerals mixtures. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki*. 2006. N 4. P. 143-146 (in Russian).
- Ogorodnikov K.S. Formaldehyde. L.: Khimia. 1984. 280 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 13.07.2016  
Принята к опубликованию 04.10.2016

Received 13.07.2016  
Accepted 04.10.2016

**Для цитирования:**

Ибрагимова М.Д., Велиева Ф.М., Пашаева З.Н., Юсифзаде Ф.Ю., Абдуллаева Ф.М., Нагиев В.А. Некоторые кинетические параметры процесса радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в ионной жидкости. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 75–79.

**For citation:**

Ibragimova M.D., Velieva F.M., Pashaeva Z.N., Yusifzade F.Yu., Abdullaeva F.M., Nagiev V.A.

Some kinetic parameters of process of radical polymerization of butyl ester of methacrylic acid in ion liquid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 75–79.

УДК: 001.57:541.48; 542.61

**М.Д. Ибрагимова, Ф.М. Велиева, З.Н. Пашаева, Ф.Ю. Юсифзаде, Ф.М. Абдуллаева, В.А. Нагиев**

Минавер Джанар гызы Ибрагимова, Зиярет Наги кызы Пашаева (✉), Фарида Юсиф Юсифзаде, Фахрия Магамед Абдуллаева, Вагиф Али Нагиев

Лаборатория функциональных олигомеров, Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана, 30, пр. Ходжалы, Баку, AZ 1025  
e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru, ziyaret\_chemist@rambler.ru (✉), nkpi9@mail.ru, faxri-ye85@mail.ru, ziko-9090@mail.ru

Фирзуза Мевсум кызы Велиева

Лаборатория информатики и моделирования, Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана, 30, пр. Ходжалы, Баку, AZ 1025  
e-mail: firuza1@aport2000.ru

## НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

*В данной статье изложены результаты исследований некоторых кинетических параметров процесса полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в среде ионной жидкости – уксусной кислоты и N-метилпирролидона сравнительно с ароматическим растворителем бензолом. Показано, что в ионно-жидкостной среде значение энергии активации значительно ниже, чем в среде бензола, а скорость реакции относительно выше, что сопровождается высоким выходом, молекулярной массой и термостойкостью полибутиленметакрилата.*

**Ключевые слова:** ионная жидкость, органический растворитель, реакционная среда, бутиловый эфир метакриловой кислоты, радикальная полимеризация

**M.D. Ibragimova, F.M. Velieva, Z.N. Pashaeva, F.Yu. Yusifzade, F.M. Abdullaeva, V.A. Nagiev**

Minaver Dj. Ibragimova, Ziyaret N. Pashayeva (✉), Farida Yu. Yusifzade, Fakhriya M. Abdullayeva, Vagif A. Nagiyev

Laboratory of Functional Oligomers, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, 30, Khojali ave., Baku, AZ1025, Azerbaijan  
e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru, ziyaret\_chemist@rambler.ru (✉), nkpi9@mail.ru, faxriye85@mail.ru, ziko-9090@mail.ru

Firuza M. Velieva

Laboratory of Modeling and Optimization, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, 30, Khojali ave., Baku, AZ1025, Azerbaijan  
e-mail: firuza1@aport2000.ru

## SOME KINETIC PARAMETERS OF PROCESS OF RADICAL POLYMERIZATION OF BUTYL ESTER OF METHACRYLIC ACID IN ION LIQUID

*In the recent years one of the priority directions of researches in chemistry became processes which have received the general name "green chemistry" which means the implementation of processes in the medium of organic liquid salts so-called the ionic liquids (IL). Absolutely other ionic nature of IL causes their catalytic activity that leads to increase in a rate and selectivity of many organic reactions. These regularities were observed by us in the processes of radical polymerization of butyl ether of methacrylic acid in the medium of ionic liquids which are synthesized by interaction of the formic and acetic acids with various amines. In the present article results of researches of polymerization of butyl ether of methacrylic acid in the medium of ionic liquid on the basis of acetic acid and N-methylpirrolidone comparatively with aromatic solvent – benzene. And some kinetic parameters of process are presented. By the carried-out cycle of researches it was established that use of the specified ionic liquid as the reactionary medium provides a high yield of polybutylmethacrylate ~ 95% and the received polymeric products were characterized by molecular weight – 520000 with a viscometric method. At the similar conditions in the medium of organic solvent – benzene the yield of polybutylmethacrylate was 75.0%, and molecular weight – 379000. On the basis of experimental data the regression model has been constructed with use of the program BoxBenkinD module, the Matlab-7 program. The comparative analysis of values of rate constants of process polymerization of butyl ether of methacrylic acid at various temperatures of reaction confirms rather high rate of reaction in the medium of ionic liquid. Modern computer equipments represent a great opportunity for a treatment information and choice of a type of the equation of regression by an experimental method, for example, by comparison of size of residual dispersion ( $S_{res2}$ ) calculated for various models. The received model has been used for the solution of a problem of optimization and kinetic regularities of process. Activation energies calculated on Arrhenius formula depending on solvent nature also confirm mentioned above. For the polymerization process in medium of IL under study the activation energy was  $E = 6105.3 \text{ cal} (26.2 \text{ kJ/mol})$  at  $K_0 = 0.022$ . Given value is less than activation energy of  $E = 8109.3 \text{ cal} (34.87 \text{ kJ/mol})$  at  $K_0 = 0.0052$  for polymerization reaction of butyl ether of methacrylic acid in benzene medium. The received results confirm the high rate of polymerization reaction of butyl ether of methacrylic acid in the medium of IL which are explained by influence of the ionic medium on growth reactions (decrease in energy of activation) and break of a chain (increase in viscosity of reactionary system – gel effect).*

**Key words:** ion liquid, organic solvent, reaction environment, methacrylic acid butyl ester, radical polymerization

В последние годы одним из приоритетных направлений исследований в химии стали процессы, которые получили общее название «зеленая химия», что подразумевает осуществление процессов в среде жидких органических солей, так называемых ионных жидкостей (ИЖ). ИЖ – наиболее перспективные растворители именно с точки зрения минимального воздействия на окружающую среду, обеспечивающие разработку экологически благоприятных технологий [1-3].

Совершенно иная, ионная природа ИЖ, обуславливает их катализитическую активность, что приводит к повышению скорости и селективности многих органических реакций, позволяет проводить процессы при более низких температурах, обеспечивает высокий выход продуктов реакции и облегчает их выделение. Полученные данные позволили предположить возможность успешного проведения поликонденсационных и полимеризационных процессов в среде жидких органических солей [4-6].

С учетом вышесказанного, нами проведена серия опытов по исследованию радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты (БЭМАК) в среде ионных жидкостей различного состава, синтезированных взаимодействием муравьиной и уксусной кислот с различными аминами – N-метилпирролидон, морфолин, ди-, триэтиламины и т.д. Результаты полимеризации в среде ИЖ сравнивались с полимеризацией БЭМАК в среде традиционного органического растворителя – бензола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс полимеризации осуществляли в стеклянных ампулах в инертной среде. Ионную жидкость или органический растворитель – бензол загружали в стеклянную ампулу и дегазировали при комнатной температуре в вакууме в течение 20 мин, затем добавляли БЭМАК с растворенным в нем расчетным количеством радикального инициатора. Ампулу после загрузки компонентов многократно замораживали в жидком азоте с последующим размораживанием, затем запаивали и помещали в термостат.

После окончания процесса полимеризации полученный полимер выделяли осаждением из бензольного раствора в этиловом спирте. После фильтрации осажденный полимер высушивали в термошкафу при температуре 80-90 °C до постоянного веса и по разнице весов определяли выход полученного полибутилметакрилата.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенным циклом исследований по изучению влияния различных факторов – соотношения компонентов, продолжительности реакции, концентрации инициатора и температуры, а также влияния природы ионной жидкости, применяемой в качестве реакционной среды, на скорость полимеризации, выход, молекулярную массу полученного полимерного продукта установлено, что применение ИЖ в качестве реакционной среды способствует повышению скорости полимеризации и увеличению выхода полимера. В частности, в случае применения ИЖ на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона выход полибутилметакрилата составляет ~95%, и полученный полимерный продукт характеризуется молекулярной массой – 520000 по вискозиметрическому методу [7]. В случае осуществление процесса полимеризации в среде органического растворителя – бензола в аналогичных условиях выход полибутилметакрилата составлял 75,0%, а его молекулярная масса – 379000.

**Таблица 1**  
**Зависимость выхода полибутилметакрилата от условий реакции**  
**Table 1. Dependence of a yield of polybutylmethacrylate on reaction conditions**

Концентрация инициатора, %	$\tau$ , ч	Выход, %	Концентрация инициатора, %	$\tau$ , ч	Выход, %
Ионная жидкость		Органический растворитель – бензол			
0,2	2	18,0	0,2	2	15,0
0,2	4	35,0	0,2	4	30,0
0,2	6	52,0	0,2	6	45,0
0,2	8	67,0	0,2	8	50,0
0,2	10	77,0	0,2	10	67,0
0,2	12	82,0	0,2	12	72,0
0,2	15	78,79	0,2	15	72,0
0,2	20	82,16	0,3	2	16,0
0,3	2	21,0	0,3	4	31,0
0,3	4	39,0	0,3	6	46,0
0,3	6	57,0	0,3	8	60,0
0,3	8	74,0	0,3	10	70,0
0,3	10	90,57	0,3	15	74,0
0,3	15	91,6	0,5	2	17,0
0,5	2	22,0	0,5	4	33,0
0,5	4	42,0	0,5	6	48,0
0,5	6	62,0	0,5	8	62,8
0,5	8	79,0	0,5	10	72,0
0,5	10	92,0	0,5	12	75,0
0,5	15	95,0	0,5	12	75,0

Результаты исследований по определению влияния концентрации инициатора – пероксида бензоила при весовом соотношении ИЖ : мономер 1:1, температуре  $T = 80$  °C на процесс полимеризации БЭМАК в среде ИЖ и бензола приведены в табл. 1.

На основе экспериментальных данных была построена регрессионная модель с использованием программный модуль BoxBenkinD, программы Matlab-7. Указанная программа обеспечивает построение расчетной матрицы, расчет коэффициентов трехфакторной модели и проведение регрессионного анализа с проверкой адекватности модели (по критерию Фишера), а также вычисление несвязки между данными эксперимента и полученными при использовании модели результатами [8, 9].

**Таблица 2**

**Погрешность вычислений между расчетными и экспериментальными значениями**

**Table 2. Error of calculations between calculated and experimental values**

Y <sub>1</sub>	Y <sub>1h</sub>	Y <sub>1</sub> -Y <sub>1eks</sub>
18	17,142	0,58
35	35,4452	0,445
52	52,3884	0,3884
67	66,9716	0,0384
77	77,1948	0,1948
82	82,058	0,058
78,79	78,0528	0,7372
82,16	82,9108	0,7508
21	21,3521	0,3521
39	39,8769	0,8769
57	57,0417	0,0417
74	73,8465	0,1535
90,57	90,2913	0,2787
91,6	91,7033	0,1033
22	22,2705	0,2705
42	42,2385	0,2385
62	62,8465	0,8465
79	79,0945	0,0945
92	92,9825	0,9825
95	95,5025	0,5025

Отличительной особенностью программы BoxBenkin3F является гибкий алгоритм удаления незначащих коэффициентов из модели, реализованный в виде развернутого диалога с необходимыми комментариями, помогающими пользователю принять решение о значимости коэффициента. Программа также обеспечивает наглядное представление результатов расчетов на каждом из этапов вычислений.

Современные компьютерные средства представляют большую возможность обработки информации и выбора вида уравнения регрессии экспериментальным методом, например, путем сравнения величины остаточной дисперсии ( $s_{\text{ост}}^2$ ), рассчитанной для различных моделей.

Зависимость выхода целевого продукта от факторов принята в виде линейной регрессии:

$$Y = b_0 + X_1 + X_2 + X_1X_2 + X_1^2 + X_2^2$$

Исходя из значений Y и независимых переменных X<sub>i</sub> определяли коэффициенты регрессии b(i) и среднее отклонение  $\delta$  (b<sub>i</sub>)

Полученная регрессионная модель процесса имеет следующий вид:

$$Y = -30 + 12.45X_1 + 147.4X_2 + 1.108X_1X_2 - 0.42X_1^2 - 175.03X_2^2$$

Для получения оценок b<sub>k</sub> коэффициентов регрессионной модели минимизируется сумма квадратов ошибок регрессии:

$$\sum_i (y_i - b_1 - b_2x_1 - b_3x_2 - \dots - b_6x_6^2)^2 \rightarrow \min$$

Решение задачи сводится к решению системы линейных уравнений относительно b<sub>k</sub>. О качестве полученного уравнения регрессии можно судить, исследовав  $\varepsilon_i = \bar{y}_i - y_i$  - оценку случайных ошибок опыта. Оценка дисперсии проводится по формуле:

$$S^2 = (\sum (Y_i - \bar{Y})^2) / (N-P-1)$$

Величина S называется стандартной ошибкой регрессии. Чем меньше величина S, тем лучше уравнение регрессии описывает независимую переменную Y.

Полученная модель была использована для решения задачи оптимизации и кинетических закономерностей процесса.

Для этого была использована кинетическая модель первого порядка вида:



В начальный момент времени  $\tau = 0$  для веществ A и B концентрации равны  $C_A = a$ ,  $C_B = 0$ . Через некоторое время  $\tau$  концентрация вещества B будет равна  $C_B = x$ , а концентрация вещества A  $C_A = a-x$ . Тогда скорость образования вещества B будет определяться формулой:

$$W(B) = dx/d\tau = k(a-x), \quad (1)$$

отсюда интегрируя уравнение:

$$dx/(a-x) = kdt. \quad (2)$$

Получаем уравнение следующего вида:

$$-\ln(a-x) = kt + C, \quad (3)$$

где C – постоянная интегрирования.

В начальный момент времени

$$\tau = 0, C = -\ln a. \quad (4)$$

Подставив в уравнение (3), получаем следующее уравнение:

$$\ln(a/(a-x)) = kt \quad (5)$$

Последнее можно записать в виде:

$$x = a(1-e)^{-kt} \text{ или } a-x = ae^{-kt}, (a-x)/a = e^{-kt}$$

Обозначим conv = (a-x)/x · 100% и определим константу скорости процесса в среде ионной жидкости (табл. 3).

Те же вычисления были проведены для реакции полимеризации БЭМАК в среде бензола (табл. 4).

Таблица 3

**Значения констант скоростей реакции в зависимости от температуры в среде ионной жидкости**  
**Table 3. Values of rate constants of reaction depending on the temperature in the medium of ionic liquid**

333К	353К	373К
1,4978	1,0211	0,8859
0,4742	0,3273	0,2697
0,2007	0,1569	0,1155
0,0998	0,0817	0,0482
0,0693	0,0446	0,0423
0,03317	0,03214	0,03147
0,02195	0,02406	0,01917

Таблица 4

**Значения констант скоростей реакции в зависимости от температуры в среде бензола**  
**Table 4. Values of rate constants of reaction depending on the temperature in the environment of benzene**

333К	353К	373К
1,06	0,85	0,71
0,356	0,263	0,241
0,1723	0,1084	0,0931
0,089	0,051	0,0376
0,0512	0,0261	0,0223
0,0309	0,0165	0,0152
0,018	0,015	0,011

## ЛИТЕРАТУРА

- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal.* 2010. V. 373. P. 1–56.
- Paul T.A., Wasserscheid P., Stark A. Green Solvents, Ionic Liquids. 2013. 365 p.
- Rogers R., Seddon K. Ionic liquids: industrial applications to green chemistry. ACS symposium series 818, Washington, DC: American Chemical Society; 2002.
- Царик Л.Я., Казак С.В., Рокин А.В., Федорин А.Ю. Радикальная полимеризация диэтилфумарата в присутствии ионной жидкости. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55, Вып. 2. с.74-77
- Hong H.L., Zhang H.W., Mays J.W., Visser A.E., Brazel C.S., Holbery J.D., Reichert W.M., Rogers R.D. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. *Chem. Commun.* 2002. N 13. P. 1368-1369.
- Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д. Применения ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. № 3. С. 225-234.
- Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 416 с.
- S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
- Matlab – 6,5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved. USA, 2000.

Как видно, сопоставительный анализ значений констант скоростей процесса полимеризации БЭМАК при различных температурах реакции (табл. 3, 4) свидетельствует об относительно высокой скорости реакции в среде ионной жидкости.

Вычисленные по формуле Аррениуса ( $K = K_0 \exp(-E/RT)$ ) значения энергии активации в зависимости от природы применяемого растворителя также подтверждают вышесказанное. Для процесса полимеризации в среде исследуемой ИЖ энергия активации составляла  $E = 6105,3$  кал (26,2 кДж/моль) при  $K_0 = 0,022$ , что в 1,33 раза ниже значения энергии активации  $E = 8109,3$  кал (34,87 кДж/моль), при  $K_0 = 0,0052$  для реакции полимеризации БЭМАК в среде бензола.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о высокой скорости реакции полимеризации БЭМАК в среде ИЖ, что объясняется влиянием ионной среды на реакции роста (уменьшение энергии активации) и обрыва цепи (увеличение вязкости реакционной системы – гель-эффект).

## REFERENCES

- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. *Appl. Catal.* 2010. V. 373. P. 1–56. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008
- Paul T.A., Wasserscheid P., Stark A. Green Solvents, Ionic Liquids. 2013. 365 p.
- Rogers R., Seddon K. Ionic liquids: industrial applications to green chemistry. ACS symposium series 818, Washington, DC: American Chemical Society; 2002. DOI: 10.1021/bk-2002-0818
- Tsarik L.Ya., Kazak S.V., Rokhin F.V., Fedorin A.Yu. Radical polymerization of diethyl fumarate in ionic liquids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 2. P. 74-77 (in Russian)
- Hong H. L., Zhang H.W., Mays J.W., Visser A.E., Brazel C.S., Holbery J.D., Reichert W.M., Rogers R.D. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. *Chem. Commun.* 2002. N 13. P. 1368-1369. DOI: 10.1039/b204319j
- Ibragimova M.D., Azizov A.G., Pashayeva Z.N., Abdullayeva F.M., Yusifzade F.Yu., Dadasheva S.D. Use of ionic liquids as solvent and as catalyst in the processes of synthesis polymers. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2015. V. 23. N 3. P. 225-234 (in Russian).
- Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds. L.: Khimiya. 1972. 416 p.
- S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
- Matlab – 6,5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved. USA, 2000.

Поступила в редакцию (Received) 21.08.2016  
 Принята к опубликованию (Accepted) 31.10.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165912.5476

**Для цитирования:**

Рогачева С.М., Волкова Е.В., Страшко А.В., Сиротина А.В., Шиповская А.Б., Губина Т.И. Получение мембран из диацетата целлюлозы для твердофазной флуоресценции полициклических ароматических углеводородов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 80–86.

**For citation:**

Rogacheva S.M., Volkova E.V., Strashko A.V., Sirotina A.V., Shipovskaya A.B., Gubina T.I. Preparation of cellulose diacetate membranes for solid-state fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 80–86.

УДК: 543.426+544.725:543.054

**С.М. Рогачева, Е.В. Волкова, А.В. Страшко, А.В. Сиротина, А.Б. Шиповская, Т.И. Губина**

Светлана Михайловна Рогачева (✉), Елена Владимировна Волкова, Анастасия Владимировна Сиротина, Тамара Ивановна Губина

Кафедра «Природная и техносферная безопасность», Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054, Российская Федерация  
E-mail: smro13@yandex.ru (✉), elena.volкова.910@gmail.com, anastasia-s.sirotina@yandex.ru, gubinati@mail.ru

Анна Владимировна Страшко

Учебно-научная лаборатория биофизических исследований, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, ул. Политехническая, 77, Саратов, Российская Федерация, 410054  
E-mail: strashkoanna@yandex.ru

Анна Борисовна Шиповская

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ», Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, Саратов, Российская Федерация, 410012

Учебно-научная лаборатория биофизических исследований, Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, ул. Политехническая, 77, Саратов, Российская Федерация, 410054  
E-mail: shipovskayaab@yandex.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

*Исследование посвящено разработке состава формовочного раствора для приготовления мембран из диацетата целлюлозы (ДАЦ) с целью их последующего применения в качестве матриц для твердофазной флуоресценции (ТФФ) полycиклических ароматических углеводородов (ПАУ). Мембранны готовили в стандартных условиях сухим методом из 1,2 – 8,0 масс.% растворов ДАЦ в ацетоне и смеси ацетон : вода в соотношении компонентов от 99 : 1 до 93 : 7. В качестве модельного ПАУ был взят пирен, который сорбировали на мембране и определяли его ТФФ-сигнал. Наилучшая сорбция наблюдалась на мембранных ДАЦ, приготовленных из раствора состава ацетон : вода (95 : 5 по объему) с концентрацией полимера 3,6 масс.%. Полученные мембранны сравнили с коммерческим образцом ДАЦ по эффективности сорбции пирена. В диапазоне концентраций пирена в сорбате 10<sup>6</sup>–10<sup>8</sup> М ТФФ сигнал был получен только на лабораторном образце. Исследование энергетических характеристик и морфологии поверхности лабораторной и коммерческой мембран показали, что образцы имеют большие различия в размерах пор и*

*морфологии поверхности. Мембрана ДАЦ, полученная в лаборатории, имеет «кружевную» структуру с размером пор 100-500 нм, коммерческая мембрана, менее плотная и более проницаемая, имеет поры размером на порядок большие, заполненные небольшими включениями. Был сделан вывод о том, что для получения флуоресцентного сигнала пирена в фазе сорбента мембрана должна быть мелкопористой, гладкой и непрозрачной. Лабораторные мембранны ДАЦ также были модифицированы мицеллярными растворами поверхностно-активного вещества TX-100. Наибольший ТФФ-сигнал пирена был получен при содержании модификатора в формовочном растворе 0,26 масс.%. Такая модификация позволила снизить предел определения пирена методом ТФФ до концентрации  $10^9$  М. Разработанные матрицы могут применяться для мониторинга ПАУ в водных средах.*

**Ключевые слова:** диацетат целлюлозы, мембрана, полициклические ароматические углеводороды, твердофазная флуоресценция

UDC: 543.426+544.725:543.054

**S.M. Rogacheva, E.V. Volkova, A.V. Strashko, A.V. Sirotina, A.B. Shipovskaya, T.I. Gubina**

Svetlana M. Rogacheva (✉), Elena V. Volkova, Anastasiya V. Sirotina, Tamara I. Gubina

Department of Nature and Technosphere Safety, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Politehnicheskaya st., 77, Saratov, 410054, Russia

E-mail: smro13@yandex.ru (✉), elena.volкова.910@gmail.com, anastasia-s.sirotina@yandex.ru, gubinati@mail.ru

Anna V. Strashko

Laboratory of Biophysical Researches, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Politehnicheskaya st., 77, Saratov, 410054, Russia

E-mail: strashkoanna@yandex.ru

Anna B. Shipovskaya

Department of Polymers on the basis of LLC «AKRIPOL», Saratov State University, Astrakhanskaya st., 83, Saratov, 410012, Russia

Laboratory of Biophysical Researches, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Politehnicheskaya st., 77, Saratov, 410054, Russia

E-mail: shipovskayaab@yandex.ru

## PREPARATION OF CELLULOSE DIACETATE MEMBRANES FOR SOLID-STATE FLUORESCENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

*The investigation is devoted to the development of molding composition for cellulose diacetate (CDA) membranes preparation in order to use them as matrices for solid-surface fluorescence (SSF) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Membranes were prepared under standard conditions by a dry method from CDA solutions with concentrations of 1.2–8.0 wt. % in acetone and a mixture of acetone and water (99:1 to 93:7). Pyrene was taken as a model PAH. It was adsorbed onto the membranes from water-ethanol solutions and its SSF was recorded. The best pyrene sorption and fluorescence was obtained with the CDA membranes made from the acetone-water (95:5 vol.) mixture with a polymer content of 3.6 wt. %. These membranes were compared with commercial filtering hydrophilic CDA membranes by the efficiency of pyrene sorption and SSF. In the range of pyrene concentrations in sorbate of  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  M the SSF signal was observed only for the laboratory sample. The surface energy characteristics and the morphology of membranes were examined. It was shown that laboratory CDA membranes have the structure of*

*a continuous, "lacy" polymer network with pore sizes within 100–500 nm, the commercial membranes are less dense and more permeable to solution, they have the pores by an order of magnitude greater, filled with a set of nodules. It was concluded that in order to get a pyrene fluorescence signal in the sorbent phase, a membrane should be finely porous, smooth, and not transparent. Laboratory CDA membranes were also modified by micellar solutions of surfactant TX-100. The highest SSF signal of pyrene was obtained with the modifier's content in the forming solution of 0.26 wt. %. This modification allowed reducing the limit of pyrene detection by SSF down to a concentration of  $10^{-9}$  M. These matrices can be used to monitor the presence of PAH in aqueous media.*

**Key words:** cellulose diacetate, membrane, polycyclic aromatic hydrocarbon, pyrene, solid-surface fluorescence

## INTRODUCTION

Cellulose acetates belong to the class of artificial polymers produced from renewable resources in large scale. By their valuable properties and scale of applications in various industries, they are second only to cellulose and starch [1]. Cellulose acetates are traditionally used to produce fibers and filaments, films and membranes, filters of various functional purposes, plastics, etc. Absorbent materials made of cellulose acetates are used in nanofiltration processes [2, 3], in estimating the fermentation degree of industrial waste water [4], in separation of high-molecular-weight carbohydrates from low-molecular-weight sugars [5], etc.

High sorptive capacity of cellulose acetates and the possibility to form solid films with a smooth surface their from make these materials promising for using as matrices in solid-surface fluorescence (SSF). This technique combines sorption concentration of a substance on a solid matrix followed by its fluorescent analysis in the sorbent phase, excluding the step of desorption, which provides a significant increase in the sensitivity and selectivity of this analysis [6].

SSF has been successfully applied for trace quantification of organic and inorganic compounds in various media [7-9]. Of particular interest is the SSF analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), which are carcinogenic and mutagenic toxicants. The ability of various PAHs to accumulate in the environment causes the need to control their content in drinking water, waste water, air, soil, and food [10]. As PAHs are found in various media in very small quantities, their quantitative analysis is impossible without prior concentrating, which makes the SSF method promising for the design of test systems for environmental monitoring. The possibility of luminescent PAH analysis in aqueous media using various solid-phase matrices has been established for silica gel [11], zeolites [12], fiberglass with silica particles

[13], foamed polyurethane [14], nylon membranes [15], and cellulose [16].

Earlier we tested cellulose diacetate (CDA) fibers and membranes as matrices for the SSF of pyrene taken as a model PAH. Both were shown to be good sorbents for pyrene from water-micellar surfactant media of various types [17, 18]. CDA membranes were characterized as the most promising matrices for SSF.

The aim of this study was to compare commercial CDA membranes with our laboratory samples by the efficiency of pyrene sorption and SSF, to optimize the composition of the molding mixture for the preparation of CDA membranes, and to estimate the sensitivity of pyrene detection in an aqueous medium by SSF on designed CDA membranes.

## EXPERIMENTAL METHODS

CDA membranes were made using polymer with the following characteristics: a viscosity-average molecular weight  $M_n$  of 77 kDa, an acetylation degree of 55%, and 3% moisture, used to produce acetate filaments of textile purposes (Technofilter Ltd., Vladimir, Russian Federation). To prepare membranes, CDA solutions with concentrations  $C_{CDA} = 1.2\text{--}8.0$  wt. % in acetone (analytical grade, 99.75%) and a mixture of acetone and water (99:1 to 93:7) were used. Membranes were prepared under standard conditions by a dry method.

CDA membranes were also prepared with addition of a modifier into the process, namely, the non-ionic surfactant polyoxyethylene(10)mono-4-isooctylphenyl ether, TX-100 (ACROS ORGANICS, USA). The concentrations of TX-100 in micellar solutions were:  $0.23 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $7.0 \cdot 10^{-2}$ , 0.14, 0.50 M.

Commercial filtering hydrophilic CDA membranes manufactured by JSC STC "Vladipor" (Russia) were also used.

Water-ethanolic solutions of pyrene (Fluka, Germany) with concentrations of  $10^{-6}\text{--}10^{-9}$  M were

used in experiments. Pyrene stock solution was prepared by dissolving an accurate weight in ethanol and stored in a dark place to prevent photochemical destruction. Water-ethanolic pyrene solutions for tests were made by diluting the stock solution with distilled water immediately prior to use.

Surface morphology was examined by scanning electron micrographs (SEM) on a MIRA \ LMU electron scanning microscope (Tescan, Czech Republic) at a voltage of 8 kV and a conductive current of 60 pA. A gold layer of 5 nm thickness was sprayed onto the samples with a K450X carbon coater device (Germany); the spraying current was 20 mA, the spraying duration 1 min. The surface potential ( $\xi$ , mV) of matrices was measured with a surface potential sensor (Nima KSV, Finland).

The sorption of pyrene from solution was performed in dynamic mode. To this purpose, the solutions ( $V = 10$  ml) were passed through the membrane five times, using a disposable sterile syringe Master UNI "PharmLine Limited" (Cornwall Buildings, Great Britain). The mass of the sorbents was  $0,05 \pm 0,01$  g. Then the matrices were dried at room temperature until constant weight. The sorption degree ( $R$ , %) was calculated as [17]:

$$R = \frac{I'_{\max} - I''_{\max}}{I'_{\max}} \cdot 100\%,$$

where  $I'_{\max}$  и  $I''_{\max}$  are the fluorescence intensity of pyrene at 394 nm in the source solution and after sorption on the membrane, respectively.

The fluorescence spectra of pyrene in a solution and an adsorbed state on solid matrices were recorded on a spectrofluorimeter Fluorat-02-Panorama (Lumex, Saint-Petersburg, Russia) with a holder for solid samples. The fluorescence intensity of pyrene ( $I_{\text{SSF}}$ ) was measured within the spectral range of 350–450 nm, the excitation radiation wavelength being 320 nm. The spectrum always has two peaks at  $\lambda = 374$  and 394 nm.

## RESULTS AND DISCUSSION

It is known that to produce porous CDA membranes by a dry method, a mixture of a volatile solvent, typically acetone, with a porogene modifier not dissolving the polymer, e.g. water, should be used [19]. The significant differences in the boiling temperatures and surface tensions of water and acetone and the high incompatibility degree of water with the solvated polymeric component lead to water's slower evaporation from the polymeric system, in comparison with acetone, whereby pores are formed in the film structure. In addition, the main factors determining the porosity and spatial characteristics of the pores

in the membranes obtained by dry spinning are the polymer concentration in the forming solution and the solvent : porogene volume ratio.

To select CDA membranes with the best ability to adsorbed pyrene luminescence, a series of samples was prepared by casting from a polymer solution in acetone and water-acetone mixtures with several component ratios. Pyrene was adsorbed onto the matrices prepared, and the SSF spectra were recorded.

The membrane formed from the CDA solution in acetone was found to give a weaker pyrene fluorescence signal as compared to that prepared from the mixture of acetone and water. Addition of more than 5 vol. % of water into the system reduces the solubility of the polymer, while that of less than 5 vol. % makes the membrane sample more transparent, which hinders to get a high-quality pyrene fluorescence signal. Introduction of 5 vol. % of water to the solution leads to a decrease in its viscosity, an increase in the number of microgel particles of the dispersed phase of the polymer system, and increased membrane permeability and porosity. Thus, the optimal acetone : water ratio is 95:5 vol.

Further, an optimum CDA concentration in the forming solution was selected. Air-dry polymer powder was introduced into a water-acetone (95:5 vol.) mixture in amounts from 1.2 to 8.0 wt. %. Pyrene was adsorbed onto the membranes and its SSF was recorded. To compare the sorption capacities of our matrices, the pyrene extraction degrees ( $R$ , %) were estimated. Experimental results are presented in Table 1, which shows that the best pyrene sorption and fluorescence is obtained with the CDA membrane made from the acetone-water mixture with a polymer content of 3.6 wt. %. We used these matrices in further studies.

**Table 1**  
Pyrene sorption degree (R, %) and SSF intensity (ISSF) on the CDA membranes prepared from acetone-water (95:5 vol.) mixtures with several polymer concentrations

**Таблица 1.** Степень извлечения пирена (R, %) из водно-этанольной среды и интенсивность ТФФ пирена (ISFF) на ДАЦ мембронах, полученных из смеси ацетон-вода (95:5 об. %) с различной концентрацией полимера

$C_{\text{CDA}}$ , wt. %	$R$ , %	$I_{\text{SSF}}$ , a.u.
1.2	$28 \pm 2$	$41 \pm 5$
3.6	$84 \pm 1$	$122 \pm 5$
5.9	$63 \pm 2$	$93 \pm 6$
8.0	$24 \pm 1$	$35 \pm 4$

It was interesting to compare our matrix with commercial CDA membranes used in industry to filter aqueous media and biological fluids. Pyrene was adsorbed on both samples from water-ethanol solutions with concentrations of  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  M.

An SSF signal was only observed for the CDA membrane obtained in the laboratory (Fig. 1). The commercial sample of the CDA membrane gave no SSF signal in this range of fluorophore concentrations.

In order to clear up such differences we examined surface energy characteristics and the morphology of the membranes. The surface potential ( $\xi$ ) of both laboratory and commercial membranes was negative:  $-32.0 \pm 2.0$  and  $-18.6 \pm 2.0$  mV, respectively. The surface potential of the laboratory sample is almost twice higher by the absolute value.

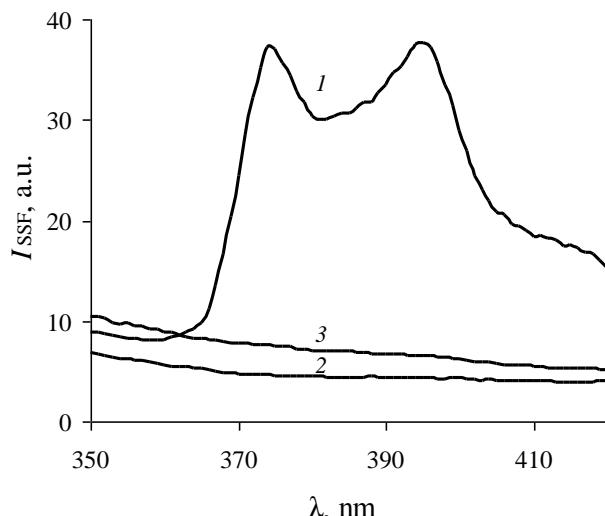


Fig. 1. Fluorescence spectra of pyrene ( $10^{-7}$  M) adsorbed on the laboratory (1) and commercially CDA membrane (2), and that of the laboratory CDA membrane alone (3)

Рис. 1. Спектры флуоресценции пирена ( $10^{-7}$  M), сорбированного на лабораторной (1) и коммерческой (2) ДАЦ мембранных, спектры флуоресценции лабораторной мембранны ДАЦ (3)

The SEM data show that our laboratory CDA membranes have the structure of a continuous, "lacy" polymer network with pore sizes within 100-500 nm (Fig. 2a). The modal pore diameter was  $d = 0.12 \pm 0.03$   $\mu\text{m}$ , the porosity  $P = 0.2 \pm 0.1$  rel. units.

The commercial CDA sample also had a porous structure, but the pores were by an order of magnitude greater:  $d = 1.8 \pm 0.5$   $\mu\text{m}$ ,  $P = 0.6 \pm 0.1$  rel. units. The pores of the commercial sample were filled with a set of nodules with diameters within 350-500 nm. In general, the commercial membrane was less dense and more permeable to solution than that obtained in the laboratory.

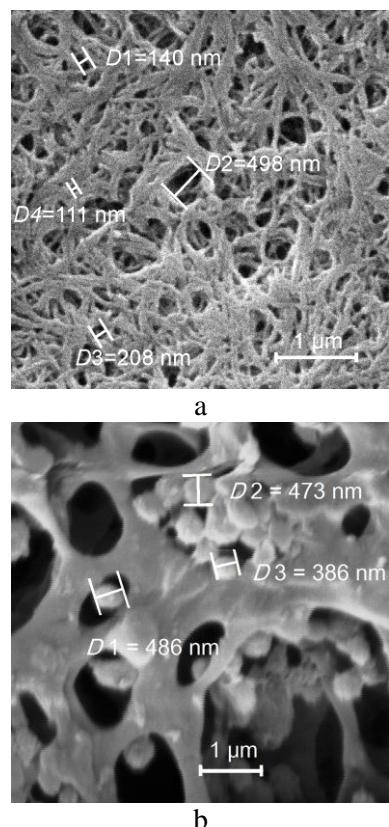


Fig. 2. SEM images of the surface morphological structure of the laboratory samples (a) and commercial CDA membrane (b),  $D$  (1-4) is the pore diameter

Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности образцов лабораторной (а) и коммерческой (б) мембран ДАЦ,  $D$  (1-4) – диаметр пор

Apparently, the ability of pyrene to fluoresce in the sorbent phase depends on the surface morphology of the membrane, which should be finely porous, smooth, and not transparent.

It has been shown previously that pyrene sorption onto polysaccharide matrices is improved by adding a surfactant into the sorbate, in particular TX-100 [17, 18]. In this regard, we studied the effect of this surfactant with various concentrations when added directly to the polymeric matrix during its preparation on the sorption capacity of CDA membranes. The modified membranes were used as matrices for pyrene SSF, the pyrene concentration in the sorbate being  $10^{-6}$  M. The diagram (Fig. 3) shows that the ability of pyrene to sorption and SSF on CDA membranes depends on the surfactant content therein. The highest fluorescence signal of pyrene in the sorbent phase was obtained with the modifier's content in the forming solution of 0.26 wt. %, and the fluorescence intensity decreased sharply with further increase of the TX-100 concentration in the matrix.

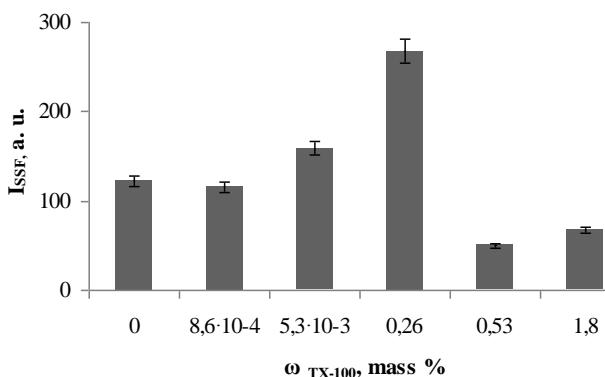


Fig. 3. Dependence of pyrene SSF on the TX-100 content (wt. %) in the CDA membranes with the pyrene concentration in the sorbate of  $10^{-6}$  M

Рис. 3. Зависимость ТФФ пирена от содержания TX-100 (масс. %) в мембранах Дац при концентрации пирена в сорбате  $10^{-6}$  М

Thus, the use of TX-100 as a CDA film modifier allows obtaining a higher pyrene SSF signal.

To estimate the SSF pyrene analysis sensitivity, sorption of the substance was held from its  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  M water-ethanol solutions onto our laboratory CDA membranes, including those modified with the surfactant, i.e. containing 0.26 wt. % of TX-100, and the SSF spectra of pyrene on the matrices were recorded.

Table 2 contains the values of the pyrene SSF intensity for the CDA matrices, from which it follows that such modification of the CDA membrane using the surfactant TX-100 allows one to extend the limit of pyrene detection by SSF down to a concentration of  $10^{-9}$  M and to increase the fluorescence signal intensity.

**Table 2**  
SSF intensities of pyrene adsorbed on CDA matrices from water-ethanol media with several concentrations of the substance

**Таблица 2. Значения интенсивности ТФФ пирена, сорбированного на матрицы Дац из водно-этанольных сред с различной концентрацией вещества**

Pyrene concentration in the sorbate, M	$I_{SSF}$ of pyrene ( $\lambda = 394$ nm), a.u.	
	CDA membrane	Modified CDA membrane
$10^{-6}$	122±5	269±7
$10^{-7}$	38±3	101±5
$10^{-8}$	5±1	44±3
$10^{-9}$	—	21±3

Thus, we have developed a molding composition to prepare CDA membranes for the purpose of their use as matrices for solid-phase fluorescence of pyrene. These matrices can be used to monitor the presence of PAH in aqueous media.

## CONCLUSIONS

The ability of CDA membranes to adsorb PAH and to exhibit their SSF signals was found to depend on the composition of the forming solution. The maximum pyrene fluorescence signal in the adsorbed state was obtained on the membranes prepared by dry spinning from a water-acetone mixture (95:5 vol.) with a polymer content of 3.6 wt. %.

Comparison of our laboratory CDA membrane with a commercial sample has shown that such commercial membranes are not effective matrices for PAH SSF. The tested membranes revealed differences in the quantity and sizes of pores, surface morphology and surface potential. To get a pyrene fluorescence signal in the sorbent phase, the membrane should be finely porous, smooth, and not transparent.

Our CDA membrane was modified by a surfactant: adding TX-100 with a concentration of 0.26 wt.% into the forming solution reduced the limit of pyrene detection by SSF down to a concentration of  $10^{-9}$  M and increased the intensity of the fluorescence signal.

## Acknowledgement

The results of this work were obtained in the framework of the State Task no. 4.1299.2014/K of the Russian Ministry of Education and Science.

## REFERENCES

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer S., Thümmler K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K. Properties and applications of cellulose acetate. *Macromol. Symp.* 2008. N 262. P. 89–96. DOI: 10.1002/masy.200850210.
2. Zhang S., Wang K. Y., Chunga T.-Sh., Chenc H., Jeanc Y.C., Amyd G. Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: Minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer. *J. Membrane Sci.* 2010. V. 360. N 1–2. P. 522–535. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.05.056.
3. Hea Y., Lia G.-M., Wanga H., Jianga Zh.-W., Zhaoa J.-F., Suc H.-X., Huangc Q.-Y. Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2009. V. 40. N 3. P. 289–295. DOI: 10.1016/j.jtice.2008.08.008.
4. Verma N., Singh A.K. Development of biological oxygen demand biosensor for monitoring the fermentation industry effluent. *ISRN Biotechnol.* 2013. V. 2013 Article ID 236062. 6 p. DOI: 10.5402/2013/236062.
5. Rusli H., Gandasasmita S., Amran M.B., Gandasasmita S., Amran M.B. Cellulose acetate-silica fume membrane: characterization and application for separation of starch and maltose. *Iran. Polym. J.* 2013. V. 22. N 5. P. 335–340. DOI: 10.1007/s13726-013-0132-8.
6. Hurtubise R.J. Solid-matrix luminescence analysis: photophysics, physicochemical interactions and applications. *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 351. N 1–3. P. 1–22. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00358-9.
7. Torre M., Sanchez-Hernandez M., Vera S., San Andres M.P. Improvement in retinol analysis by fluorescence

- and solid phase extraction (SPE) in micellar medium. *J. Fluorescence*. 2008. V. 18. N 2. P. 487–497. DOI: 10.1007/s10895-007-0290-1.
8. **Talio M.C., Alessio M., Acosta M., Acosta M.G., Luconi M.O., Fernández L.P.** Caffeine monitoring in biological fluids by solid surface fluorescence using membranes modified with nanotubes. *Clin. Chim. Acta*. 2013. V. 425. P. 42–47. DOI: 10.1016/j.cca.2013.07.008.
9. **Parashchenko I.I., Smirnova T.D., Shtykov S.N., Korchubei V.I., Zhukova N.N.** Doxycycline-sensitized solid-phase fluorescence of europium on silica in the presence of surfactants. *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. N 2. P. 112–116. DOI: 10.1134/S1061934813020123.
10. **Plaza-Bolanos P., Frenicha A.G., Vidal J.L.M.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *J. Chromatogr. A*. 2010. N 1217. P. 6303–6326. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.07.079.
11. **Saitoh T., Itoh H., Hiraide M.** Admicelle-enhanced synchronous fluorescence spectrometry for the selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Talanta*. 2009. N 79. P. 177–182. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.03.022.
12. **Wilson W.B., Costa A.A., Wang H., Campiglia A.D., Dias J.A., Dias S.C.L.** Pre-concentration of water samples with BEA zeolite for direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with laser-excited time-resolved Shpol'skii spectroscopy. *Microchem. J.* 2013. N 110, P. 246–255. DOI: 10.1016/j.microc.2013.04.001.
13. **Bernier G., Lamotte M.** Field monitoring of PAHs in river water by direct fluorimetry on C18 solid sorbent. *Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring*.
- Queauviller P, Greenwood R. (Eds). UK: Wiley. 2009. P. 275–280. DOI: 10.1002/9780470745427.ch4c.
14. **Dmitrienko S.G., Gurariy E.Y., Nosov R.E., Zolotov Y.A.** Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry. *Anal. Lett.* 2001. V. 34. N 3. P. 425–438. DOI: 10.1081/AL-100102584.
15. **Vásquez V., Báez Contreras M. E., Fuentes Pérez E., Bravo M.** Determination of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons of concern in edible oils via excitation-emission fluorescence spectroscopy on nylon membranes coupled to unfolded partial least-squares/residual bilinearisation. *Anal Bioanal Chem*. 2013. N 405. P. 7497–7507. DOI: 10.1007/s00216-013-7201-x.
16. **Dyachuk O.A., Gubina T.I., Melnikov G.V.** Adsorption preconcentration in the luminescence determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Anal. Chem.* 2009. V. 64. N 1. P. 7–11. DOI: 10.1134/S106193480901002X.
17. **Rogacheva S.M., Shipovskaya A.B., Strashko A.V., Gubina T.I., Volkova E.V., Melnikov A.G.** Polysaccharide fibers as matrices for solid-surface fluorescence. *Int. J. Polym. Sci.* 2014. V. 2014. P. 1–9. DOI: 10.1155/2014/183413.
18. **Shipovskaya A.B., Gubina T.I., Strashko A.V., Malinkina O.N.** Cellulose diacetate films as a solid-phase matrix for fluorescence analysis of pyrene traces in aqueous media. *Cellulose*. 2015. V.22. N 2. P. 1321 – 1332. DOI: 10.1007/s10570-015-0572-8.
19. **Kesting R.E.** Synthetic polymeric membranes. Wiley-Interscience Public.; 2nd Edition. 1985. 368 p. DOI: 10.1007/978-94-009-4390-2\_7.

Поступила в редакцию 25.08.2016  
Принята к опубликованию 27.10.2016

Received 25.08.2016  
Accepted 27.10.2016

**Для цитирования:**

Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Пугачев Е.С. Синтез и термоэлектрические свойства материалов на основе слоистых кобальтидов висмута и кальция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 87–92.

**For citation:**

Krasutskaya N.S., Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Puhachou E.S. Synthesis and thermoelectric properties of materials based on layered bismuth and calcium cobaltites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 87–92.

УДК: 54–31:666.654

**Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Е.С. Пугачев**

Наталья Сергеевна Красуцкая (✉), Андрей Иванович Клындюк, Екатерина Анатольевна Чижова, Егор Сергеевич Пугачев

Кафедра физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: krasutskaya@belstu.by (✉), kns121@rambler.ru (✉), klyndyuk@belstu.by, kai\_17@rambler.ru, chizhova@belstu.by, kato\_@rambler.ru

## **СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ ВИСМУТА И КАЛЬЦИЯ**

*Твердофазным методом получены керамические материалы на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута – кальция, исследованы их электропроводность, термо-ЭДС и тепловое расширение. Рассчитаны значения температурных коэффициентов линейного расширения, электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также фактора мощности керамики, обсуждена возможность ее использования для высокотемпературной термоэлектроконверсии.*

**Ключевые слова:** оксидные термоэлектрики, электропроводность, коэффициент термо-ЭДС, фактор мощности, тепловое расширение

УДК: 54–31:666.654

**N.S. Krasutskaya, A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, E.S. Puhachou**

Nataliya S. Krasutskaya (✉), Andrei I. Klyndyuk, Ekaterina A. Chizhova, Egor S. Puhachou

Department of Physical and Colloid Chemistry, Belarusian State Technological University, Sverdlov st., 13a, Minsk, 220006, Belarus

E-mail: krasutskaya@belstu.by (✉), kns121@rambler.ru (✉), klyndyuk@belstu.by, kai\_17@rambler.ru, chizhova@belstu.by, kato\_@rambler.ru

## **SYNTHESIS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON LAYERED BISMUTH AND CALCIUM COBALTITES**

*The excessive industry and transport heat can be converted into electrical energy by means of thermoelectric generators (TEG). This provides interest for development of alternative energy sources and also reduces environment "heat pollution". For development of TEG the materials with both high values of electrical conductivity and thermo-EMF coefficient and low*

*thermal conductivity are required. Such complex of properties is observed for ceramics based on layered cobaltites of sodium, calcium and bismuth–calcium. Thermoelectric characteristics of oxide ceramics can be enhanced by chemical or phase inhomogeneity creation. Thus, effective oxide thermoelectric development in present work  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}\text{-}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  composite materials had been prepared and investigated as possible materials for p-branches of high-temperature TEG of new generation.  $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta-x}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ceramic samples ( $x = 0.0\text{--}1.0$ ) were prepared using solid-state reactions method from  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in air in the temperature range of 1073–1133 K. The samples phase composition was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis using Bruker D8 XRD Advance with monochromatic  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Thermal expansion, electrical conductivity ( $\sigma$ ) and thermo-EMF (Seebeck) coefficient ( $S$ ) of ceramics were studied in air in the temperature range of 300–1100 K. The power factor values of the samples were calculated using equation  $P = S^2 \cdot \sigma$ .  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0.0$ ) and  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ( $x = 1.0$ ) samples were monophase, whereas  $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta-x}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ( $x = 0.2\text{--}0.8$ ) ceramics was heterogeneous and consisted of  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  solid solution and layered cobaltite of bismuth–calcium  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ . The values of linear thermal expansion coefficient (LTEC) varied in the range of  $(9.82\text{--}11.4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  with a minimum for the composite with  $x = 0.6$  and minimal LTEC values were observed for ceramics with a predominance of layered bismuth–calcium cobaltite. The obtained materials were p-type conductors and their conductivity changed its character from semiconducting ( $x \leq 0.6$ ) to metallic ( $x \geq 0.8$ ) and electrical conductivity values decreased but thermo-EMF coefficient increased with  $x$ . The values of Seebeck coefficient and power factor of the samples increased with temperature and were maximal for  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  and  $0.6\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta-0.4}\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  samples –  $90\text{--}100 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  near 1100 K. It was shown that large values of thermo-EMF coefficient of monophase and composite ceramics based on the layered calcium and bismuth–calcium cobaltites indicate the possibility of its usage for high-temperature thermoelectroconversion.*

**Key words:** oxide thermoelectrics, electrical conductivity, thermo-EMF coefficient, power factor, thermal expansion

## ВВЕДЕНИЕ

Теплоту, выделяющуюся при работе промышленных предприятий и транспорта, можно непосредственно и эффективно преобразовать в электрическую энергию при помощи термоэлектрогенераторов (ТЭГ), что представляет интерес в отношении развития альтернативных источников энергии, а также снижает «тепловое загрязнение» окружающей среды. Для разработки ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся одновременно высокими значениями электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) и низкой теплопроводностью ( $\lambda$ ) [1]. Подобное сочетание тепловых и электрических свойств является редкостью, однако реализуется для материалов на основе халькогенидов висмута, сурьмы и теллура, которые представляют собой классические термоэлектрики, широко использующиеся в термоэлектрических устройствах различного назначения со второй половины XX-го века [2]. Эти материалы содержат токсичные и дорогостоящие компоненты, а также неустойчивы на воздухе при высоких

температурах, что ограничивает их использование при высокотемпературной термоэлектроконверсии. Указанных недостатков в значительной степени лишены оксидные термоэлектрики, интенсивное изучение которых началось после открытия высокой термоэлектрической эффективности у монокристаллов слоистого кобальтита натрия  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [3].

В настоящее время наиболее перспективными материалами для высокотемпературных ТЭГ на основе оксидных термоэлектриков являются производные перовскитных мanganита кальция  $\text{CaMnO}_3$  [4] и титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  [5] ( $p$ -ветви ТЭГ) и слоистых кобальтитов кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [5] и висмута – кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  [6] ( $p$ -ветви ТЭГ). Недавно было показано, что термоэлектрические характеристики оксидной керамики могут быть улучшены путем создания в ней химической [7] или фазовой неоднородности [8-10]. В связи с этим с целью разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков в настоящей работе синтезированы и исследованы компо-

зионные материалы в системе  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ , перспективные для применения в качестве *p*-ветвей высокотемпературных ТЭГ нового поколения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамику состава  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  ( $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$ ) получали твердофазным методом из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), взятых в заданных молярных соотношениях. Тщательно перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5-7 мм, которые отжигали при температуре 1073 К на воздухе в течение 12 ч. После отжига повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110-130 МПа прессовали в виде брусков размером 5×5×30 мм и затем спекали при температуре 1133 К на воздухе в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300-1100 К по методикам [11, 12]. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР,  $\alpha$ ) образцов находили из зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$ , а температурных коэффициентов электропроводности (ТК $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС (ТК $S$ ) спеченной керамики вычисляли как  $\text{TK}\sigma = d\sigma/dT$  и  $\text{TK}S = dS/dT$  соответственно. Величину фактора мощности ( $P$ ) исследованных материалов рассчитывали по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения термообработки образцы  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,0$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  ( $x = 1,0$ ) были, в пределах погрешности РФА, однофазными, тогда как керамика состава  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  ( $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ ) была гетерогенной (композиционной) и состояла из твердого раствора на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и слоистого кобальтита висмута – кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  (рис. 1). Положения рефлексов на дифрактограммах композитов практически не изменились при

изменении их состава, из чего следует, что образующие гетерогенную керамику компоненты ( $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ) практически нерастворимы друг в друге.

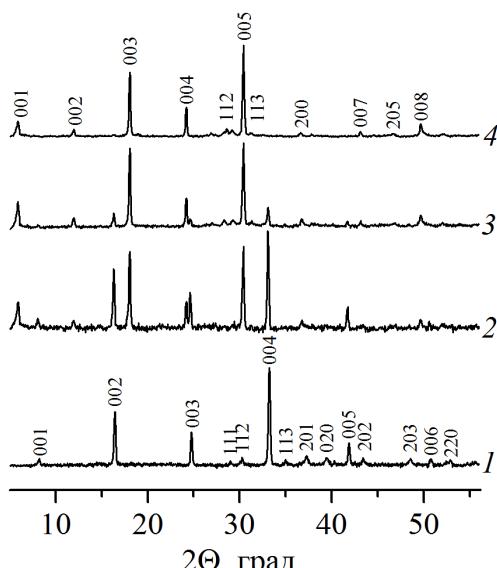


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ :  $x = 0,0$  (1), 0,4 (2), 0,6 (3), 1,0 (4)

Fig. 1. X-ray powder diffractograms of  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  samples:  $x = 0,0$  (1), 0,4 (2), 0,6 (3), 1,0 (4)

Кажущаяся плотность полученных керамических образцов изменялась в пределах 2,70-5,27 г/см<sup>3</sup> (таблица) и, в целом, увеличивалась с ростом  $x$ , что хорошо согласуется с результатами работ [9, 12], в которых было найдено, что спекаемость керамики в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Co}_3\text{O}_4$  улучшается при увеличении содержания в образцах оксида висмута, причем наиболее резко – для неоднофазных образцов за счет образования в них микроЭВТЭТИК различного состава.

#### Таблица

Кажущаяся плотность ( $\rho$ ), температурные коэффициенты линейного расширения ( $\alpha$ ), электропроводности (ТК $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС (ТК $S$ ) керамики  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$

Table. Apparent density ( $\rho$ ), temperature coefficients of thermal expansion ( $\alpha$ ), electrical conductivity (TC $\sigma$ ) and thermo-EMF coefficient (TCS) of  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  ceramics

$x$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	ТК $\sigma$ , См·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	ТК $S$ , мкВ/К <sup>2</sup>
0,0	2,87	11,4	0,391	0,142
0,2	2,70	10,2	0,151	0,542
0,4	3,79	10,1	0,149	0,458
0,6	4,33	9,85	-0,016	0,564
0,8	4,89	9,92	0,026	0,571
1,0	5,27	10,4	-0,058	0,599

Величина ТКЛР керамики  $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с ростом  $x$  немонотонно изменялась в пределах  $(9.82-11.4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , проходя через минимум для композита с  $x = 0.6$ , при этом наименьшие значения ТКЛР наблюдались для гетерогенной керамики с преобладанием фазы слоистого кобальтита висмута – кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (таблица).

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, а, б и в таблице, синтезированные в работе материалы представляют собой полупроводники *p*-типа ( $S > 0$ ), т.е. основными носителями заряда в них являются «дырки», а характер электропроводности образцов изменяется от полупроводникового ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ) для  $x \leq 0.6$  к металлическому ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ) для  $x \geq 0.8$ , при этом величина ТК $\sigma$ , в целом, уменьшается с ростом  $x$ . Значения электропроводности керамики, содержащей слоистый кобальтит висмута – кальция были значительно ниже, чем для однофазного материала  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 2, а); при этом величина  $\sigma$  образца  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , полученного в настоящей работе, при высоких температурах была значительно ниже, чем для керамики того же состава, полученной в работе [6] также методом твердофазных реакций. Кроме того, по нашим данным электропроводность  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  носит металлический характер, т.е. уменьшается с ростом температуры, хотя и незначительно ( $\text{TK}\sigma = -0.058 \text{ См}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ), тогда как по данным [6] при  $T < 800 \text{ K}$  для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$   $\partial\sigma/\partial T > 0$ . Причина отмеченных аномалий электропроводности, по-видимому, заключается в следующем. В настоящей работе керамика была спечена при более высокой, чем в [6], температуре, что обусловило частичную аморфизацию ее межзеренных границ, увеличение интенсивности рассеяния на них основных носителей заряда – «дырок» – и, как следствие, снижение электропроводности образцов. Повышения электропроводности керамики можно достичь путем направленного регулирования ее микроструктуры (в частности, текстурирования) за счет использования специальных добавок или изменения термической предыстории, что планируется исследовать в дальнейшем.

Значения коэффициента термо-ЭДС исследованной керамики возрастили при увеличении температуры и с ростом  $x$  (рис. 2, б), при этом значения ТК $S$  керамики, содержащей  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , были близки и значительно выше, чем для керамики состава  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (таблица). Результаты эксперимента указывают на то, что величина коэффициента термо-ЭДС и ход его температур-

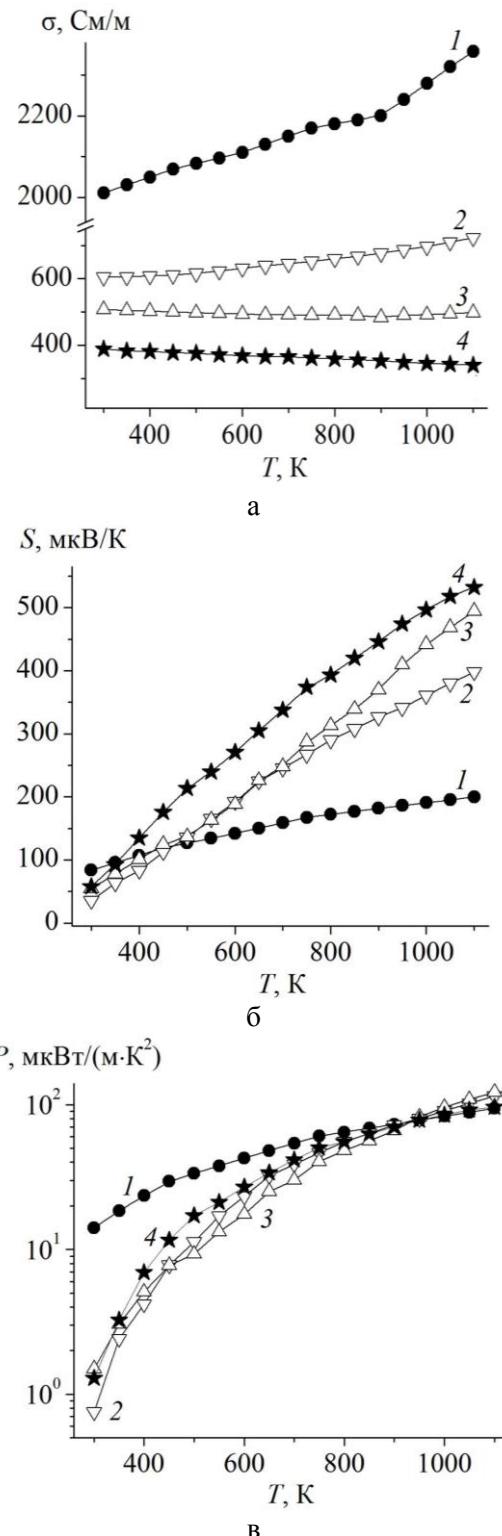


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) керамики  $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ :  $x = 0.0$  (1), 0,4 (2), 0,6 (3), 1,0 (4)

Fig. 2. Temperature dependences of electrical conductivity (a), thermo-EMF coefficient (б) and power factor (в) of  $(1-x)\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ceramics:  $x = 0.0$  (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 1.0 (4)

ной зависимости для композиционной керамики  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  определяются, главным образом, входящим в ее состав слоистым кобальтитом висмута – кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ . Величина фактора мощности керамики увеличивалась с ростом температуры и при низких температурах ( $T < 850$  К) была наибольшей для образца  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , что обусловлено его высокой электропроводностью; при высоких температурах ( $T > 950$  К) наибольшие значения фактора мощности среди исследованных материалов наблюдались для гетерогенной (композиционной) керамики  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  ( $x = 0,4; 0,6$ ) –  $\sim 120$  мкВт/(м·К<sup>2</sup>) вблизи 1100 К, что обусловлено, главным образом высокими значениями коэффициента термо-ЭДС этих материалов.

## ВЫВОДЫ

Методом твердофазных реакций получена керамика  $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ,

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР. 1956. 104 с.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. by D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995. 701 p.
3. Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K. Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Phys. Rev. B*. 1997-II. V. 56. N 20. P. R12685–R12687.
4. Thiel P., Populoh S., Yoon S., Weidenkaff A. Enhancement of redox- and phase-stability of thermoelectric CaMnO<sub>3</sub>–δ by substitution. *J. Solid State Chem.* 2015. V. 229. P. 62–67. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.013.
5. Ohta H., Sugiura K., Koumoto K. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and n-type SrTiO<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8429–8436.
6. Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Mariñel S., Diez J.C. Solution-based synthesis routes to thermoelectric Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub>O<sub>x</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1763–1769. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
7. Carvillo P., Chen Y., Boyle C., Barnes P.N., Song X. Thermoelectric performance enhancement of calcium cobaltite through barium grain boundary segregation. *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 9027–9032. DOI: 10.1021/acs.inorg-chem.5b01296.
8. Jankowski O., Huber S., Sedmidubsky D., Nadherny L., Hlasek T., Sofer Z. Towards highly efficient thermoelectric: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> · nCaZrO<sub>3</sub> composite. *Ceramics – Silikaty*. 2014. V. 58. N 2. P. 106–110.
9. Мацукеевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Томкович М.В., Красутская Н.С., Гусаров В.В. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117–1123.

установлен ее фазовый состав, в интервале температур 300–1100 К изучены ее тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Определены значения температурных коэффициентов линейного расширения, электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, величины фактора мощности исследованной керамики. Показано, что гетерогенная (композиционная) керамика на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута-кальция по сравнению с однофазными материалами характеризуется повышенными значениями фактора мощности, что позволяет рассматривать ее как основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков.

*Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).*

## REFERENCES

1. Ioffe A.F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. London: Infosearch. 1957. 184 p.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. by D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995. 701 p.
3. Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K. Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Phys. Rev. B*. 1997-II. V. 56. N 20. P. R12685–R12687.
4. Thiel P., Populoh S., Yoon S., Weidenkaff A. Enhancement of redox- and phase-stability of thermoelectric CaMnO<sub>3</sub>–δ by substitution. *J. Solid State Chem.* 2015. V. 229. P. 62–67. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.013.
5. Ohta H., Sugiura K., Koumoto K. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and n-type SrTiO<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8429–8436.
6. Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Mariñel S., Diez J.C. Solution-based synthesis routes to thermoelectric Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub>O<sub>x</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1763–1769. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
7. Carvillo P., Chen Y., Boyle C., Barnes P.N., Song X. Thermoelectric performance enhancement of calcium cobaltite through barium grain boundary segregation. *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 9027–9032. DOI: 10.1021/acs.inorg-chem.5b01296.
8. Jankowski O., Huber S., Sedmidubsky D., Nadherny L., Hlasek T., Sofer Z. Towards highly efficient thermoelectric: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> · nCaZrO<sub>3</sub> composite. *Ceramics – Silikaty*. 2014. V. 58. N 2. P. 106–110.
9. Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Krasutskaya N.S., Gusarov V.V. Synthesis and properties of materials based on layered calcium and bismuth cobaltites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 8. P. 1241–1247. DOI: 10.1134/S1070427215080030.

10. **Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K., Tandon R.P.** The effect of  $ZrO_2$  dispersion on the thermoelectric power factor of  $Ca_3Co_4O_9$ . *Physica B*. 2016. V. 483. P. 48–53. DOI: 10.1016/j.physb.2015.12.028.
11. **Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of the layered oxides  $LaBaCu(Co)Fe_{5+\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$ ). *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
12. **Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Маткуевич И.В., Денисенко М.Д., Чижова Е.А.** Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция. *Термоэлектротехника*. 2011. № 4. С. 49–55.
10. **Gupta R.K., Sharma R., Mahapatro A.K., Tandon R.P.** The effect of  $ZrO_2$  dispersion on the thermoelectric power factor of  $Ca_3Co_4O_9$ . *Physica B*. 2016. V. 483. P. 48–53. DOI: 10.1016/j.physb.2015.12.028.
11. **Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of the layered oxides  $LaBaCu(Co)Fe_{5+\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$ ). *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
12. **Klyndyuk A.I., Krasutskaya N.S., Matsukevich I.V., Denisenko M.D., Chizhova Ye.A.** Thermoelectric properties of ceramics based on layered sodium and calcium cobaltites. *J. Thermoelectricity*. 2011. N 4. P. 47–53.

Поступила в редакцию 19.07.2016  
Принята к опубликованию 10.11.2016

Received 19.07.2016  
Accepted 10.11.2016

**Для цитирования:**

Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Tannous K. Марковская модель периодической сушки частиц в коническом псевдоожиженном слое. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 93–99.

**For citation:**

Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Tannous K. Markov chain model of particulate solids batch drying in a conical fluidized bed. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 93–99.

УДК: 621.927

**A.B. Митрофанов, В.Е. Мизонов, К. Танну**

Андрей Васильевич Митрофанов (✉), Вадим Евгеньевич Мизонов

Кафедра прикладной математики, Ивановский государственный энергетический университет,  
Рабфаковская, 34, 153003, Иваново, Россия

E-mail and2mit@mail.ru (✉)

Katia Tannous

Chemical Engineering School, University of Campinas, Av. Albert Einstein, 500 (Cidade Universitária) 13083-852 - Campinas-SP, Brazil

E-mail: katia@feq.unicamp.br

## МАРКОВСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СУШКИ ЧАСТИЦ В КОНИЧЕСКОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

*Целью исследования является разработка модели для описания гидродинамики, тепло- и массопереноса в коническом псевдоожиженном слое с частицами, у которых значительно меняются свойства. Предлагаемая модель построена на основе теории цепей Маркова, а монофракция кубиков влажного картофеля используется как модельный материал. Сжатие образцов картофеля в процессе сушки было учтено, чтобы повысить адекватность модели. Таким образом, три новых фактора, которые влияют на процесс, приняты во внимание: изменение расходной скорости газа по высоте реактора из-за его конической формы, изменение массы частиц благодаря сушке и изменение размера частиц из-за их сжатия. Слой представлен двумя параллельными цепями ячеек идеального перемешивания: одна цепь для частиц и другая цепь для сушильного газа. Эволюция распределения частиц по своей цепи описана матрицей переходных вероятностей, которая зависит от текущего состояния цепи и меняется с течением времени. Тепло и массоперенос между ячейками обеих соседних цепей описаны обычными уравнениями тепло и массоотдачи. Модель позволяет прогнозировать кинетику сушки, если известны коэффициенты тепло и массоотдачи. Соотношения для расчета коэффициента аэродинамического сопротивления частиц, чисел Нуссельта и Шервуда и коэффициентов сжатия и диффузии заимствованы из литературы. Модель верифицирована на лабораторной сушилке псевдоожиженного слоя с конической формой реактора. Получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.*

**Ключевые слова:** псевдоожижение, цепь Маркова, вектор состояния, матрица переходных вероятностей, сушка, содержание влаги, кинетика

**A.V. Mitrofanov, V.E. Mizonov, K. Tannous**

Andrey V. Mitrofanov (✉), Vadim E. Mizonov

Department of Applied Mathematics, Ivanovo State Power Engineering University, Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003, Russia  
E-mail: and2mit@mail.ru (✉)

Katia Tannous

Chemical Engineering School, University of Campinas, Av. Albert Einstein, 500 (Cidade Universitária) 13083-852 - Campinas-SP, Brazil  
E-mail: katia@feq.unicamp.br

**MARKOV CHAIN MODEL OF PARTICULATE SOLIDS BATCH DRYING IN A CONICAL FLUIDIZED BED**

*The objective of the present study is to develop a model to describe the hydrodynamics, heat and mass transfer in a conical fluidized bed with particles of strongly variable properties. The proposed model is based on the Markov chains approach, and the wet potato mono-sized cubes are used as the model material. Shrinkage of potato samples during the process of drying is taken into account to improve the adequacy of simulation. Thus, the three new factors that influence the process are taken into account: variation of the superficial gas velocity over the bed height due to its conical shape, variation of particles mass due to drying and variation of particle size due to its shrinkage. The bed is presented as two parallel chains of perfectly mixed cells: one chain for particulate solids, and one chain for the drying gas. The evolution of particulate solids distribution over its chain is described with the matrix of transition probabilities, which is state dependent and varies with time. The heat and mass transfer between adjacent cells of the both chains is described with the common relations of heat and mass transfer. The model allows predicting the drying kinetics if the coefficients of heat and mass transfer are known. The correlations to calculate the drag force coefficient, Nusselt and Sherwood numbers, the coefficients of shrinkage and of diffusivity were borrowed from literature. The model was validated at the lab scale fluidized bed dryer with the conical shape of reactor. A good agreement between obtained experimental and calculated results is achieved.*

**Key words:** fluidization, Markov chain, state vector, matrix of transition probabilities, drying, moisture content, kinetics

**1. INTRODUCTION**

Fluidized bed reactors are widely used for thermal and chemical treatment of particulate solids in many industries. In particular, they found broad application in the food industry for drying fruits and vegetables for their preservation. Fruit and vegetables are porous and high moisture containing food products that leads to some specific features in the drying process operation. The point is that properties of such particulate solids change strongly during the process that changes the fluidized bed hydrodynamics, and, in turn, the conditions of particles treatment. If the properties of particles are constant, the transient process of

fluidization is very short but if they continuously vary the transient process lasts during all operating time of particles treatment. It is obvious that this phenomenon is to be taken into consideration if a predictive model of the process is needed.

Fluidization process is commonly organized in a cylindrical apparatus because of its more high predictability. However, fluidization in conical (tapered) vessels has several technological advantages over cylindrical fluidized bed. The tapered form expands range of available operating air velocities. The gas velocity distribution in the cross section of conical bed appeared to be uniform [1]. Intense particles

circulation in such bed occurs due to angled walls. Therefore, fluidization in conical vessels is characterized by more intense mixing of particles compared to cylindrical reactors. The intense mixing depresses solids segregation but the gas flow has less homogeneous structure due to variable cross section area. The decrease of the gas velocity in the direction of gas flow provides adequate fluidization of particles of different size in poly-dispersed systems. Thus, not only particulate solids properties change with time but the superficial gas velocity and other hydrodynamic conditions vary over the bed height that also is to be taken into account [1, 2].

In simulation of tapered fluidized bed the same approaches are used as those that form the basis for modeling cylindrical beds. These computational simulations are usually based on various combinations of Lagrangian and Eulerian approaches [3]. In particular, a discrete model (Lagrangian-Eulerian) to predict particles motion in a pseudo-2D spout fluidized bed and its experimental verification were presented in the paper [4]. The Eulerian-Eulerian approach was successfully used in [5] to describe dynamics of spouted beds with conical-cylindrical and conical geometries. Actually, it can be noted that there exist a lot of works devoted to fluidization technologies in cylindrical beds but small minority of research projects were devoted to the tapered ones. Additionally, the relevance of fluidization technology to food processing is still at an early stage [6]. The design of such fluidized bed reactors are based mostly on empirical basis, and modeling approaches based on different length and time scales still require development [3, 6].

According to our viewpoint the approach based on the theory of Markov chains is one of the most effective tools to model the process. This approach was first used in [7] to describe the process of fluidization and then it was successfully used for simulating of a wide range of processes in particle technology [8, 9]. The present study has the main objective to describe particulate solids drying in a tapered fluidized bed on the basis of the Markov chains approach.

## 2. THEORY

The present study is the logical continuation of the approach developed in our previous work [10]. The computational scheme of the process is presented schematically in Fig. 1.

It is a 1D model, in which the operating volume of reactor is divided into  $n$  perfectly mixed cells in axial direction. The height of each cell is  $\Delta x = H/n$  where  $H$  is the height of the reactor. The process is

observed at the discrete moments of time  $t_k = (k-1)\Delta t$  where  $\Delta t$  is the time step and  $k$  is the number of transition. Two parallel chains of cells are separated in the operating volume. One of them belongs to particulate solids, and another one belongs to the gas flow. Particles and gas can travel along their chains and exchange heat and mass according to corresponding driving forces.

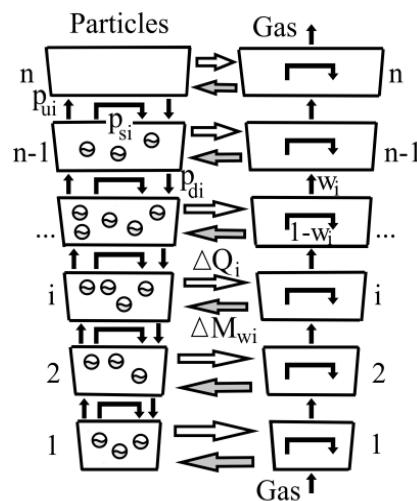


Fig.1. Computational scheme of the process and its cell presentation

Рис. 1. Расчетная схема процесса и ее представление в виде ячеек

At no gas flow action the particles occupy several bottom cells. Then the air flow begins to act with the superficial velocity  $W_0$  related to the empty cross section of the reactor. The concentration of particles is high at this time, and the local velocity  $W_i$  of flow around particles is much higher than  $W_0$  because the voids between particles are rather small. If this velocity is higher than the particle settling velocity, particles begin ascending with the velocity  $V_i = W_i - V_s$  and occupy upper cells. Their concentration is getting smaller, that leads to the decrease of  $W_i$  and  $V_i$  respectively. Finally, at a certain level (in the  $h$ -th cell)  $V_i$  becomes equal to zero that corresponds to the upper level of the bed (if the equilibrium between  $W_i$  and  $V_s$  is not reached in the cell  $n$ , the bed will be blown out, and the stable bed cannot exist at such regime). The transitions caused by interaction between gas flow and particles can be called the convection transitions. If the equilibrium is reached in the cell  $h$ , the bed becomes "locked" at this level.

The particles volume content distribution over the cells of the chain can be presented as the column state vector  $S_p = \{S_{pi}\}$  where  $i = 1, 2, n$  from the bed bottom. Its evolution can be described by the non-linear recurrent matrix equality:

$$\mathbf{S}_p^{k+1} = \mathbf{P}_p^k \mathbf{S}_p^k, \quad (1)$$

where  $\mathbf{P}_p$  is the matrix of transition probabilities that depends itself on the current state vector,  $k$  is the

$$\mathbf{P}_p(\mathbf{S}_p^k) = \begin{bmatrix} 1 - v_1(S_{p1}^k) - d & d & 0 & 0 & \dots \\ v_1(S_{p1}^k) + d & 1 - v_2(S_{p2}^k) - 2d & d & 0 & \dots \\ 0 & v_2(S_{p2}^k) + d & 1 - v_3(S_{p3}^k) - 2d & d & \dots \\ 0 & 0 & v_3(S_{p3}^k) + d & 1 - v_4(S_{p4}^k) - 2d & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad (2)$$

where  $v_i = V_i \Delta t / \Delta x$  is the convection transition probability caused by the gas-particle interaction, and  $d = D \Delta t / \Delta x^2$  is the diffusion transition probabilities caused by the particle-particle interaction and gas flow turbulence ( $D$  is the dispersion coefficient). The diffusion transition probabilities are supposed to be symmetrical and have no influence of the bed expansion that is completely defined by the convection transitions. Thus, the key problem in making the model suitable for engineering application is how to determine  $V_i$  and  $D$ .

The value of  $W_i$  can be defined as the function of solids concentration obtained on the basis of the computational scheme presented in our previous work [10]:

$$W_i = \frac{W_{0,i}}{1 - \pi \left( \frac{3S_{p,i}}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}}} = \frac{W_{0,i}}{1 - \pi \left( \frac{S_{p,i}}{8S_{max,i}} \right)^{\frac{2}{3}}}, \quad (3)$$

where  $S_{max,i}$  is the maximum possible content of particles in the  $i$ -th cell that can be easily defined experimentally for the random packing of particles.

After the gas supply begins the value of  $W_i$  is decreasing and at last becomes equal to the particle settling velocity  $V_s$ . The settling velocity  $V_s$  can be found from the following equation of particle equilibria in the upstream flow:

$$m_p g = C_d \cdot f_p \cdot \rho_g \cdot V_s^2 / 2, \quad (4)$$

where  $m_p$  is the particle mass,  $C_d$  is the drag force coefficient,  $f_p$  is the particle cross section area,  $\rho_g$  is the gas density. In order to calculate the velocity  $V_s$  it is necessary to have a reliable fitting formula for the drag force coefficient  $C_d$ .

The gas motion through its chain is described by with the recurrent matrix equality:

$$\mathbf{S}_g^{k+1} = \mathbf{P}_g^k \mathbf{S}_g^k + \mathbf{S}_{gf}, \quad (5)$$

where  $\mathbf{P}_g$  is the matrix of transition probabilities for gas (it contains the part of gas that transits from the cell  $i$  to the cell  $(i+1)$  during  $\Delta t$ );  $\mathbf{S}_g$  is the column vector of gas volume content in the cells;  $\mathbf{S}_{gf}$  is the column vector of gas source (it contains the only non-zero element if the gas comes only through the air distributor).

number of time transition of duration  $\Delta t$ . The matrix  $\mathbf{P}_p$  has the following form:

$$\mathbf{P}_p(\mathbf{S}_p^k) = \begin{bmatrix} 1 - v_1(S_{p1}^k) - d & d & 0 & 0 & \dots \\ v_1(S_{p1}^k) + d & 1 - v_2(S_{p2}^k) - 2d & d & 0 & \dots \\ 0 & v_2(S_{p2}^k) + d & 1 - v_3(S_{p3}^k) - 2d & d & \dots \\ 0 & 0 & v_3(S_{p3}^k) + d & 1 - v_4(S_{p4}^k) - 2d & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad (2)$$

The gas and particles motion along the chains are described by equations (1) and (7). The exchange of the mass and heat content between corresponding cells of the chains during the  $k$ -th time step can be described by the next balance equations:

$$\mathbf{M}_{wp}^{k+1} = \mathbf{P}_p^k (\mathbf{M}_{wp}^k - \mathbf{k}_w \cdot \mathbf{F}^k \cdot (\mathbf{p}_{ws}^k - \mathbf{p}_{wg}^k) \Delta t) \quad (6)$$

$$\mathbf{M}_{wg}^{k+1} = \mathbf{P}_g^k (\mathbf{M}_{wg}^k + \mathbf{k}_w \cdot \mathbf{F}^k \cdot (\mathbf{p}_{ws}^k - \mathbf{p}_{wg}^k) \Delta t + \mathbf{M}_{wgf}) \quad (7)$$

$$\mathbf{Q}_p^{k+1} = \mathbf{P}_p^k (\mathbf{Q}_p^k + \alpha \cdot \mathbf{F}^k \cdot (\mathbf{T}_g^k - \mathbf{T}_p^k) \Delta t - r \mathbf{k}_w \cdot \mathbf{F}^k \cdot (\mathbf{M}_{wp}^k - \mathbf{M}_{wg}^k) \Delta t) \quad (8)$$

$$\mathbf{Q}_g^{k+1} = \mathbf{P}_g^k (\mathbf{Q}_g^k - \alpha \cdot \mathbf{F}^k \cdot (\mathbf{T}_g^k - \mathbf{T}_p^k) \Delta t + \mathbf{Q}_{gf}), \quad (9)$$

where  $\mathbf{M}_{wp}$  is the state vector of moisture content in solid;  $\mathbf{k}_w$  is the drying rate coefficient;  $\mathbf{F}$  is the vector of solid surface;  $\mathbf{p}_{ws}$  is the vector of partial pressure of water vapour on the surface of particle;  $\mathbf{p}_{wg}$  is the vector of partial pressure of water vapour in gas;  $\mathbf{M}_{wg}$  is the vector of moisture content in gas,  $\mathbf{M}_{wgf}$  is the vector of moisture source for gas;  $\mathbf{Q}_g$  is the vector of heat content for gas;  $\mathbf{Q}_p$  is the vector of heat content for particles ( $\mathbf{Q}_p = \mathbf{T}_p \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{p}$  where  $\mathbf{c}$  is the vector of heat capacities of moist particles,  $\mathbf{p}$  is the vector of densities of moist particles;  $\alpha$  is the vector of the local heat transfer coefficients;  $\mathbf{T}_g$  is the vector of gas temperature;  $\mathbf{T}_p$  is the vector of solid temperature;  $r$  is the latent heat of vaporization;  $\mathbf{Q}_{gf}$  is the vector of heat source for gas.

The process of gas-solid mass exchange provides the changing of particles densities. The current densities of particles is defined by the equation:

$$\mathbf{p}^k = (\mathbf{M}_{wp}^k + \mathbf{p}_p \mathbf{S}_p^k) / S_p^k, \quad (10)$$

where  $\mathbf{p}_p$  is the density of dry particles.

The moisture content distributions over the chains are calculated as follows:

$$\mathbf{X}_p^k = \mathbf{M}_{wp}^k / (\rho_p \mathbf{S}_p^k) \quad (11)$$

$$\mathbf{X}_g^k = \mathbf{M}_{wg}^k / (\rho_g \mathbf{S}_g^k), \quad (12)$$

where the dry gas density  $\rho_g$  is calculated using the gas state equation.

It must be noted that the dimensions of food particles are changing strongly during drying that influences on their settling velocity. The shrinkage of particles can be described on empirical basis.

### *Identification of the model parameters*

The formula for the drag force coefficient  $C_d$  was taken from our previous work [10]:

$$C_d(Re_p, Ar) = \frac{24}{Re_p} + \frac{Ar}{Re_p^{1.96}} \quad (13)$$

The relationship for calculation of the effective moisture diffusivity of potato was borrowed from the work [11]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{X_0}{X}\right) \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right), \quad (14)$$

where  $D_0$ ,  $X_0$  and  $T_0$  are the empirical parameters.

Dependence of saturated vapor pressure on temperature (i.e., the elements of the vector  $\mathbf{p}_{ws}$ ) was used in the following form [11]:

$$\ln(p_{ws,i}^k) = A - \frac{B}{C + T_{pi}^k}, \quad (15)$$

where  $A = 16.377$ ,  $B = 3878.82$ ,  $C = 229.86$  for water vapor.

The partial pressure of water vapor in the humid air (i.e., the elements of the vector  $\mathbf{p}_{wg}$ ) was calculated with the formula presented in [12]:

$$p_{wgi}^k = 4.61 \rho_{wgi}^k (273 + T_{gi}^k) 10^3, \quad (16)$$

where  $\rho_{wgi}^k$  is the absolute humidity of air in the i-th cell ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

The following criterial correlations proposed by Bird, R.B. et al. [13] were used to calculate the transfer coefficients:

$$Nu = 2.0 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3}, \quad (17)$$

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (18)$$

where  $Re_p$  is Reynolds number,  $Sc$  is Schmitt number,  $Pr$  is Prandtl number.

The shrinkage of potato particles was calculated as the function of its moisture contents [14]:

$$V_m^k = V_d(1 + \beta_v X_p^k), \quad (19)$$

where  $V_m$  is the current volume of particle,  $V_d$  is the volume of dry particle,  $\beta_v$  is the shrinkage coefficient (for potato  $\beta_v = 0.625$ ) [14].

### 3. MATERIALS AND METHODS

The drying experiments were carried out at a lab scale batch conical fluidized bed dryer. The experimental set-up is shown schematically in Fig. 2. The main parts of the set-up are: the fan 1, the gas heater 2, the rotameter 3, the temperature and gas humidity measuring system 4, the conical transparent reactor 5, and the removable basket with the perforated gas distributor 6. The removable basket connected with perforated stainless gas distributor, is inserted into reactor. This allows periodical removing the bed hold-up to measure average moisture content in it. Heated air

was the drying agent. The potato cubes with the side  $H_p = 5 \text{ mm}$  were used as the test material. About  $40 \pm 1 \text{ g}$  of potato cubes were placed into the basket and then into the drying chamber and experiment started. The air was supplied through the rotameter and heater before entering the chamber. The temperature and relative humidity measuring system is based on the digital hygrometer ITV2605 and has four independent sensors. The experiments were performed at the inflow gas temperature  $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . The sensors of the hygrometer were placed at 4 positions as it is shown in Fig. 2.

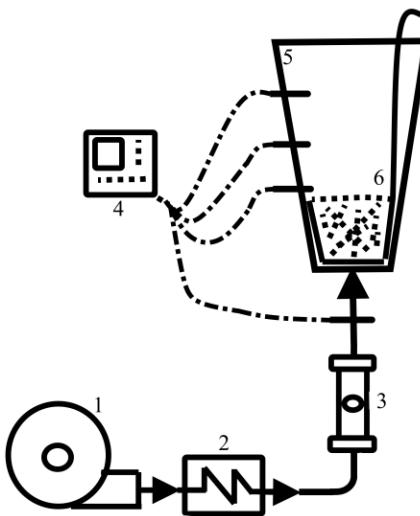


Fig. 2. Schematic presentation of the experimental set up: 1 – fan, 2 – air heater, 3 – rotameter, 4 – digital hygrometer ITV2605, 5 – transparent reactor body, 6 – removable basket

Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – вентилятор, 2 – воздухонагреватель, 3 – расходомер, 4 – цифровой гигрометр ИТВ 2605, 5 – прозрачный корпус реактора, 6 – съемная корзина

### 4. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 3. shows the comparison of calculated and experimental data for evolution of the average moisture content in the solid. It is necessary to note that the drying kinetics is non-linear from the very beginning of the process that means that the first and second drying periods do not exist in their classical form.

Fig. 4 shows the variation of the average fluidized bed expansion with drying time. At the very beginning the bed height grows rapidly due to its primary fluidization. At this period of time the properties of particles remain practically constant. Then the slow growth of the bed height can be observed that occurs due to the particle mass and size reduction during their thermal treatment. The latter leads to the further increase of the bed height approximately two times as much.

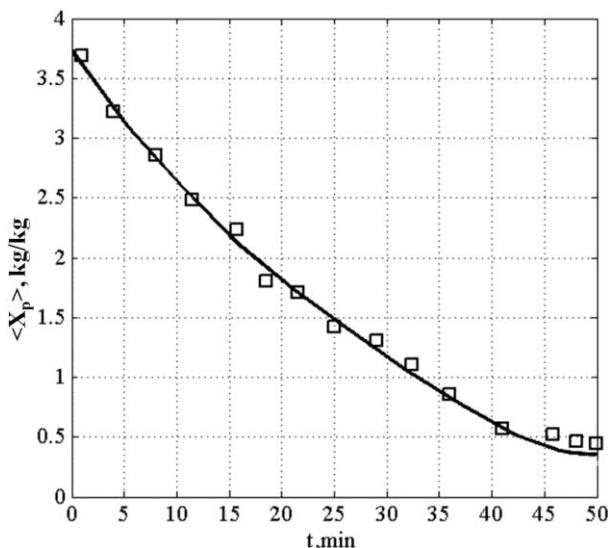


Fig. 3. Kinetics of potato cubes drying (line – calculation, points – experiment)

Рис. 3. Кинетика сушки картофельных кубиков (линия – расчет, точки - эксперимент)

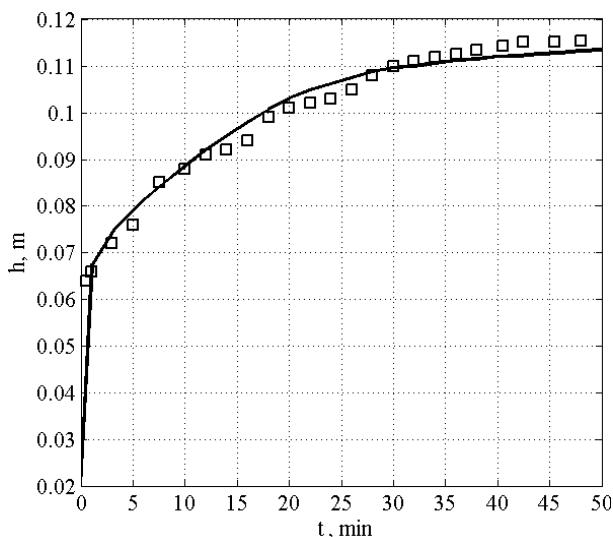


Fig. 4. Bed height versus time (line – calculation, points – experiment)

Fig. 4. Зависимость высоты кипящего слоя от времени (линия – расчет, точки - эксперимент)

The shrinkage of particles was investigated in this experiments too, and it was shown that the linear correlation Eq.(19) describes the process rather well. The average size of potato cube reduced from 5 mm at the beginning to 3.2 mm at the end. It is obvious that such deep decrease of particle size has a strong influence on its settling velocity and, in turn, on the bed height.

Fig. 5 presents the kinetic of relative air humidity variation at three different levels within the fluidized bed. As it can be seen from this figure that the high intense evaporation occurs at the bottom of

the bed, and the air resources for drying are decreasing at the upper regions. The air humidity does not practically change over the bed height after 45 min because the drying is almost ended.

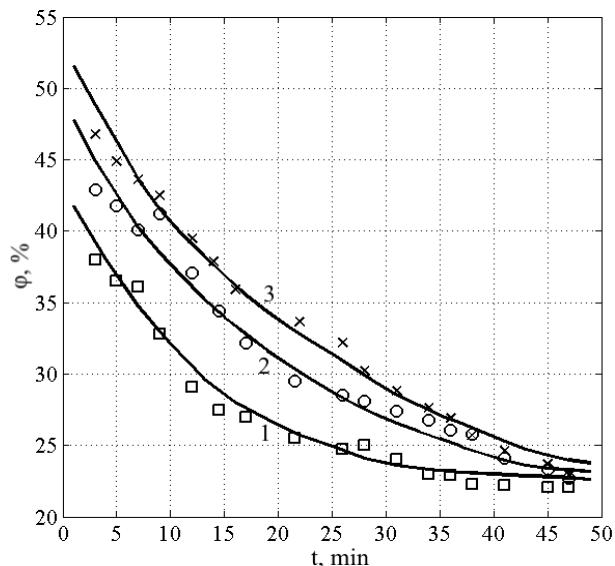


Fig. 5. Relative air humidity versus time at different levels of the reactor (lines – calculation, points – experiment): 1 – 0.015 m, 2 – 0.045 m, 3 – 0.075 m

Рис. 5. Относительная влажность воздуха как функция времени на различных уровнях реактора (линия – расчет, точки – эксперимент). 1 – 0,015 м, 2 – 0,045 м, 3 – 0,075 м

## 5. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

It is shown, both theoretically and experimentally, that the deep variation of particulate solids properties can occur during its thermal treatment in fluidized bed reactors. In particular, the particle mass can change due to its drying, and the particle size can change due to its shrinkage. This variation can considerably change hydrodynamics of the bed that, in turn, changes the conditions of heat and mass exchange between particles and gas. The bed expansion can grow two times as much, and even more, and the particles can be blown out of the reactor. This can be prevented in a conical fluidized bed reactor that allows keeping the particles with the operating zone at wider range of their settling velocities. The efficient application of a lab scale conical fluidized bed reactor for drying potato cubes as a test material is demonstrated.

## Acknowledgement

This work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 15-08-01684).

REF ERE NCES

1. Ding J., Gidaspow D. A bubbling fluidization model using kinetic theory of granular flow. *AICHE J.* 1990. N 36 (4). P. 523-538.
2. Kwauk M. Fluidization. Idealized and bubbleless, with applications. Beijing: Science Press. 1992. 277 p.
3. Van der Hoef M.A., van Sint Annaland M., Deen N.G., Kuipers J.A.M. Numerical simulation of dense gas-solid fluidized beds: A Multiscale modeling strategy. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2008. N 40. P. 47–70. DOI: 10.1146/annurev.fluid.40.111406.102130.
4. Goldschmidt M.J.V., Kuipers J.A.M., Van Swaaij W.P.N. Hydrodynamic modeling of dense gas-fluidized beds using the kinetic theory of granular flow: Effect of coefficient of restitution on bed dynamics. *Chem. Eng. Sci.* 2001. N 56. P. 571-578. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00262-1.
5. Duarte C.R., Olazar M., Murata V.V., Barrozo M.A.S. Numerical simulation and experimental study of fluid-particle flows in a spouted bed. *Powd. tech.* 2009. N 188 (3). P. 195-205.
6. Smith P.G. Applications of fluidization to food processing. UK: BlackWell science. 2007. 243 p.
7. Dehling H.G., Hoffmann A.C., Stuut H.W. Stochastic models for transport in a fluidised bed. *SIAM J. Appl. Math.* 1999. V. 60. P. 337–358. DOI: 10.1137/S0036139996306316.
8. Balagurov I.A., Mizonov V.E., Mitrofanov A.V. Matematicheskaya model' formirovaniya mnogokomponentnoy smesi segregiruyushchikh komponentov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol.* 2014. V. 57. N 8. P. 67-70 (in Russian).
9. Fedosov S.V., Mizonov V.E., Ogurtsov V.A. Modelirovaniye klassifikatsii polidispersnykh materialov na vibrogrokhotaх. *Stroitel'nye materialy*. 2007. N 11. P. 26–29 (in Russian).
10. Mizonov V., Mitrofanov, A., Ogurtsov, A., Tannous, K. Modeling of particle concentration distribution in a fluidized bed by means of the theory of Markov chains. *Part. Sci. Technol.* 2014. V. 32. N 2. P. 171-178. DOI: 10.1080/02726351.2013.839016.
11. Mujumdar A.S. Handbook of Industrial Drying. New York: CRC Press; Taylor & Francis Group. 2006. 1312 p. DOI: 10.1201/9781420017618.
12. Spomer L.A., Tibbitts T.W. Humidity, in Plant Growth Chamber Handbook. R.W. Langhans and T.W. Tibbitts (Ed.). Iowa State University of Science and Technology. 1997. P. 43-64.
13. Bird R.B., Steward W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2002. 1069 p.
14. Kiseleva T.F. Tekhnology of drying: Educational-Metodological Complex. Kemerovo: Kemerovo Technological Institut of Food Industry. 2007. 117 p. (in Russian).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ding J., Gidaspow D. A bubbling fluidization model using kinetic theory of granular flow. *AICHE J.* 1990. N 36 (4). P. 523-538.
2. Kwauk M. Fluidization. Idealized and bubbleless, with applications. Beijing: Science Press. 1992. 277 p.
3. Van der Hoef M.A., van Sint Annaland M., Deen N.G., Kuipers J.A.M. Numerical simulation of dense gas-solid fluidized beds: A Multiscale modeling strategy. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2008. N 40. P. 47–70. DOI: 10.1146/annurev.fluid.40.111406.102130.
4. Goldschmidt M.J.V., Kuipers J.A.M., Van Swaaij W.P.N. Hydrodynamic modeling of dense gas-fluidized beds using the kinetic theory of granular flow: Effect of coefficient of restitution on bed dynamics. *Chem. Eng. Sci.* 2001. N 56. P. 571-578. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00262-1.
5. Duarte C.R., Olazar M., Murata V.V., Barrozo M.A.S. Numerical simulation and experimental study of fluid-particle flows in a spouted bed, Powd. tech. 2009. N 188 (3). P. 195-205.
6. Smith P.G. Applications of fluidization to food processing. UK: BlackWell science. 2007. 243 p.
7. Dehling H.G., Hoffmann A.C., Stuut H.W. Stochastic models for transport in a fluidised bed. *SIAM J. Appl. Math.* 1999. V. 60. P. 337–358. DOI: 10.1137/S0036139996306316.
8. Балагуров И.А., Мизонов В.Е., Митрофанов А.В. Математическая модель формирования многокомпонентной смеси сегрегирующих компонентов. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 67-70.
9. Федосов С.В., Мизонов В.Е., Огурцов В.А. Моделирование классификации полидисперсных материалов на виброгрохотах. *Строительные материалы*. 2007. № 11. С. 26–29.
10. Mizonov V., Mitrofanov A., Ogurtsov A., Tannous K. Modeling of particle concentration distribution in a fluidized bed by means of the theory of Markov chains. *Part. Sci. Technol.* 2014. V. 32. N 2. P.171-178. DOI: 10.1080/02726351.2013.839016.
11. Mujumdar A.S. Handbook of Industrial Drying. New York: CRC Press; Taylor & Francis Group. 2006. 1312 p.
12. Spomer L.A., Tibbitts T.W. Humidity, in Plant Growth Chamber Handbook. R.W. Langhans and T.W. Tibbitts (Ed.), Iowa State University of Science and Technology. 1997. P. 43-64.
13. Bird R.B., Steward W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2002. 1069 p.
14. Киселева Т.Ф. Технология сушки: Учебно-методический комплекс. Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. 2007. 117 с.

Поступила в редакцию 19.09.2016  
Принята к опубликованию 17.10.2016

Received 19.09.2016  
Accepted 17.10.2016

**Для цитирования:**

Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю., Хибиев Х.С. Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 100–106.

**For citation:**

Akhmedov M.A., Khidirov Sh.Sh., Kopalova M.Yu., Khibiev Kh.S. Electrochemical synthesis of methanesulfonic acid from aqueous solutions of dimethyl sulfone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 100–106.

УДК: 544.653.1

**М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, М.Ю. Капарова, Х.С. Хибиев**

Магомед Абдурахманович Ахмедов (✉), Шагабудин Шайдабекович Хидиров, Мадина Юсуповна Капарова, Хидирляс Саидович Хибиев

Кафедра физической и органической химии, Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева, 43-а, Махачкала, Российская Федерация, 367000

E-mail: muhamadahmedov@mail.ru (✉), khidirovdgu@mail.ru, madina.kaparova.1989@mail.ru, chidirlas@mail.ru

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА**

*В последнее время метансульфокислота (МСК) все более широко используется в различных областях электрохимических производств, таких как гальваника, электрорафирование и электроосаждение металлов и др. В связи с этим разработка новых методов синтеза МСК из сероорганических соединений является на сегодня актуальной задачей. В настоящей работе изучен электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона (ДМС). Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение ДМС в кислой среде на гладком платиновом электроде в широкой области анодных потенциалов. Показано, что электроокисление ДМС происходит в области высоких анодных потенциалов 1,8 – 2,15 В. В пределах концентраций ДМС 0,05 – 0,15 М и плотностей анодного тока 0,01 – 0,03 А/см<sup>2</sup> основным продуктом окисления является МСК. Установлено также, что с увеличением концентрации ДМС происходит существенное подавление процесса выделения кислорода. При концентрации ДМС более 0,2 М выход МСК падает, что связано с изменением механизма электроокисления ДМС. Методами КР и ИК-спектрометрии установлено, что в результате электрохимического окисления водных растворов ДМС при концентрации более 0,2 М на гладком платиновом электроде в анодном отделении электролизера образуется два устойчивых продукта – метансульфокислота и диметилдисульфон (ДМДС). На выход того или инного конечного продукта оказывает влияние концентрация исходного ДМС. Показано, что закономерное изменение выходов продуктов препартивного электросинтеза МСК и ДМДС связано с увеличением концентрации водных растворов диметилсульфона и плотностей анодного тока. На основании данных вольтамперометрических измерений и анализа продуктов препартивного электросинтеза предложен механизм электроокисления диметилсульфона в кислой среде на гладком платиновом электроде с образованием МСК и ДМДС. Показано, что ДМДС при комнатной температуре легко можно выделить из водного раствора аниолита в кислой среде в виде кристаллического вещества. Также установлено, что при нагревании до 80–85 °C раствор аниолита, содержащий ДМДС, разлагается на метансульфо- и метансульфиновую кислоты. Метансульфиновая кислота является неустойчивой кислотой, легко окисляемой кислородом воздуха, что дает возможность при электросинтезе получать МСК с высоким выходом.*

**ким количественным выходом. Таким образом, конечным продуктом в результате электроокисления диметилсульфона в кислой среде на гладкой платине является метансульфокислота с количественным выходом.**

**Ключевые слова:** диметилсульфон, диметилдисульфон, метансульфиновая кислота, метансульфокислота, потенциал, платиновый микроэлектрод, радикал, электроокисление, электросинтез

UDC: 544.653.1

**M.A. Akhmedov, Sh.Sh. Khidirov, M.Yu. Kaparova, Kh.S. Khibiev**

Magomed A. Akhmedov (✉), Shagabudin Sh. Khidirov, Madina Yu. Kaparova, Khidirlyas S. Khibiev  
Department of Physical and Organic Chemistry, Dagestan State University, Gadzhiev st., 43a, Makhachkala,  
367000, Russia  
E-mail: muhamadahmedov@mail.ru (✉), khidirovdgu@mail.ru, madina.kaparova.1989@mail.ru,  
chidirlas@mail.ru

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF METHANESULFONIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF DIMETHYL SULFONE

*In recent years, methane sulfonic acid (MSA) is being increasingly used in various fields of electrochemical production such as electroplating, electrorefining and electrodeposition of metals etc. In this regard development of new methods for the synthesis of MSA from organic sulfur compounds is today an urgent task. In this paper we studied the electrochemical synthesis of methane sulfonic acid from aqueous solutions of dimethyl sulfone (DMS). The electrochemical behavior of DMS in an acidic environment on a smooth platinum electrode in a wide range of the anodic potentials was studied by cyclic voltammetry. It is shown that electrooxidation of DMS occurs at high anodic potentials of 1.8 - 2.15 V. Within of DMS concentration range of 0.05 - 0.15 M, and the anode current density of 0.01 - 0.03 A / cm<sup>2</sup> MSA is the main product the oxidation. It was also found that with increasing concentrations of DMS there is a significant suppression of process of oxygen evolution. At concentration of dimethyl sulfone more than 0.2M the yield of MSA falls, which is associated with a change in the electrochemical mechanism of DMS oxydation. By methods of Raman and IR spectroscopy it was revealed that at the electrochemical oxidation of aqueous solutions at the concentration of DMS more than 0.2M on a smooth platinum electrode in the anodic electrolysis compartment two stable products – methanesulfonic acid and dimethyl disulfone (DMDS) are formed. The initial concentration of dimethyl sulfone affects the product yield. It was shown that the change in preparative electrosynthesis product yields of MSA and DMDS is connected with the increase in the concentration of aqueous solutions of DMS and the anode current density. On basis of data of voltammetric measurements and analysis of preparative electrosynthesis products the mechanism of electrooxidation of dimethyl sulfone in an acidic environment on a smooth platinum electrode to form the MSA and DMDS was proposed. It was shown that DMDS at the room temperature may easily be separated from the anolyte solution in an acidic environment in the form of crystal material. It was also found that by heating to temperature 80-85 °C the anolyte solution containing DMDS, decomposes to methanesulfinic and methanesulfonic acids. It was shown that methanesulfinic acid is unstable acid which is readily oxidized with atmospheric oxygen, which makes it possible to obtain MSA by electrosynthesis with a high quantitative yield. Thus, MSA is a final product of dimethyl sulfone electrooxidation in an acidic environment on smooth platinum with a quantitative yield on current.*

**Key words:** dimethyl sulfone, dimethyl disulfone, methanesulfinic acid, methanesulfonic acid, potential, platinum microelectrode, radical, electrooxidation, electrosynthesis

## ВВЕДЕНИЕ

Метансульфокислота (МСК) –  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – типичный представитель алифатических сульфокислот, проявляет свойства, характерные как для неорганических, так и для органических кислот [1]. Основные ее физические свойства описаны в работе [2]. Важной ее особенностью является то, что она одновременно может быть использована в качестве растворителя и электролита. Это свойство позволяет упростить процессы электросинтеза органических и неорганических соединений. В связи с этим разработка новых методов синтеза метансульфокислоты из сероорганических соединений представляет как практический, так и теоретический интерес.

Ранее в работах [3, 4] был рассмотрен синтез и механизм электроокисления диметилсульфоксида (ДМСО) до метансульфокислоты. В патентах [5, 6] показана возможность синтеза метансульфокислоты электрохимическим методом из диметилсульфона.

Диметилсульфон (ДМС) –  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$  относится к классу алифатических сульфонов, в обычных условиях представляет из себя бесцветные призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде, по химическим свойствам является относительно химически инертным соединением [7, 8].

При разработке способа получения метансульфокислоты из диметилсульфоксида авторами [9] в качестве фонового электролита была использована серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Однако для выделения конечного продукта требуется его очистка от серной кислоты.

В связи с этим в работах [5, 6] в качестве электролита была использована метансульфокислота, обладающая электропроводностью, близкой к  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это позволяет упростить технологию электрохимического синтеза конечного продукта.

В настоящей работе изучены анодные процессы электрохимического синтеза метансульфокислоты из водных растворов различных концентраций диметилсульфона с использованием методов вольтамперометрических измерений и физико-химических методов анализа продуктов электролиза.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодное окисление диметилсульфона в водных растворах изучено вольтамперометрическим методом с использованием потенциостата IPC – Pro MF и методом промежуточного электросинтеза. Измерения проводили в трехэлектродной

ячейке. Рабочим электродом служила гладкая платаина с истинной поверхностью  $0,057 \text{ см}^2$ .

Препартивный электросинтез осуществляли в диафрагменном электролизере с разделением анодного и катодного отделений. В качестве диафрагмы использована катионитовая мембрана марки МК-40. Анодом служил гладкий платиновый электрод с видимой поверхностью  $2 \text{ см}^2$ , а катодом – платаина в виде пластины. В качестве фонового электролита использован  $0,1 \text{ M}$  водный раствор  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  объемом анонита  $50,0 \text{ мл}$ .

При стационарном электролизе в качестве источника постоянного тока использован выпрямитель TYPE: TR-9252 с регулируемым напряжением. Температура анонита при стационарном электролизе не превышала  $40-45^\circ\text{C}$ .

В работе использованы реагенты: гидроксид натрия, диметилсульфон марки – ХЧ, метансульфокислота марки – BASF. Все растворы готовились на бидистиллированной и деионизованной воде.

Продукты электроокисления анализировались методами кислотно-основного титрования, ИК-спектрометрии с использованием ИК-Фурье спектрометра «Nicolet 6700» фирмы «Thermo Nicolet» и рамановского спектрометра комбинированного рассеяния (KP) DXR Smart Raman Research фирмы «Thermo Fisher Scientific».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы платинового электрода на фоне  $0,1 \text{ M}$  водного раствора  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  и в присутствии диметилсульфона различных концентраций.

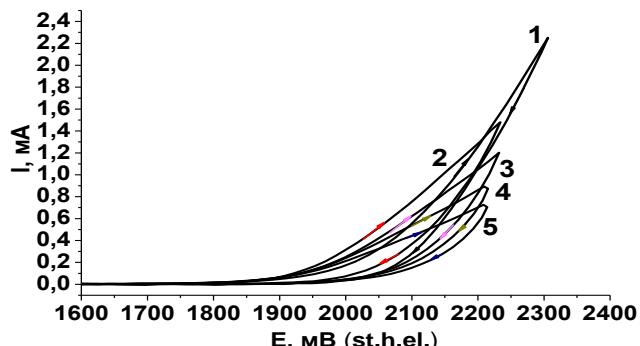


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы гладкого платинового электрода в  $0,1 \text{ M}$  растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) и в присутствии диметилсульфона,  $M$ : 0,1 (2); 0,4 (3); 0,8 (4); 1,2 (5). Скорости развертки потенциала  $50 \text{ mV/c}$

Fig. 1. Cyclic voltammograms of smooth platinum electrode in  $0,1 \text{ M}$  solution of  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) and in the presence of dimethyl sulfone,  $M$ : 0.1 (2); 0.4 (3); 0.8 (4); 1.2 (5). The rate of potential sweep is  $50 \text{ mV/s}$

В приведенной области потенциалов в фоновом 0,1М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  наблюдается в основном процесс выделения кислорода. В присутствии 0,1 М раствора диметилсульфона потенциодинамическая кривая проходит выше кривой кислородной реакции до потенциала 2,2 В. Однако, с увеличением концентрации диметилсульфона до 0,4 М потенциодинамическая кривая превышает небольшую часть кривой фонового электролита до 2,15 В. В 0,8 и 1,2 М растворах ДМС наблюдается существенное подавление процесса выделения кислорода.

Данные preparativного электросинтеза метансульфокислоты при различных концентрациях водных растворов диметилсульфона и плотностях анодного тока 0,01-0,03 А/см<sup>2</sup> на фоне 0,1 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  представлены в табл. 1. Погрешность расчетов выхода МСК по току составляет  $\pm 5\text{-}6\%$ .

Таблица 1

Данные preparativного электросинтеза метансульфокислоты (МСК) и диметилдисульфона (ДМДС) из водных растворов диметилсульфона при различных концентрациях и плотностях анодного тока ( $i_a$ )

Table 1. The data pf preparative electrosynthesis of methanesulfonic acid and dimethyldisulfone from aqueous solutions of dimethylsulfone at various concentrations and densities of anode current ( $i_a$ )

№	Исходная концентрация ДМС, моль/л	Выход продуктов по току ( $i_a$ ), %					
		$i_a = 0,01$ А/см <sup>2</sup>		$i_a = 0,02$ А/см <sup>2</sup>		$i_a = 0,03$ А/см <sup>2</sup>	
		МСК	ДМДС	МСК	ДМДС	МСК	ДМДС
1	0,05	99	-	100	-	100	-
2	0,1	99	-	100	-	100	-
3	0,15	97	2	97	2	97	2
4	0,2	75	23	70	28	64	34
5	0,4	48	49	44	54	38	60
6	0,8	44	53	40	56	25	73
7	1,2	36	62	30	68	16	82

Из таблицы видно, что в пределах 0,05-0,15 М концентраций диметилсульфона образование метансульфокислоты идет с количественным выходом. Однако, при  $C_{\text{ДМС}} \geq 0,2$  М выход метансульфокислоты падает.

Концентрацию МСК в анолите определяли методом кислотно-основного титрования с учетом концентрации фонового электролита, а ДМДС – гравиметрическим методом. Погрешность расчета выхода ДМДС по току составляет  $\pm 2\text{-}3\%$ .

Для снятия ИК и КР-спектров анолит после электролиза нейтрализовали щелочью до pH 7, обезвоживали и высушивали. Опытные данные характеристических полос поглощения (табл. 2)

функциональных групп соответствуют справочным значениям ИК спектров метансульфокислоты ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) [10, 11].

Таблица 2

Характерные группы поглощения ИК спектра метансульфокислоты, полученной электролизом водного раствора диметилсульфона

Table 2. The characteristic groups of absorption of the IR spectrum of methanesulfonic acid obtained by electrolysis of aqueous solution of dimethyl sulfone

Характерные группы	Область частоты, см <sup>-1</sup>	Характерные группы	Область частоты, см <sup>-1</sup>
O=S=O	1030-1092	–OH	3031-2942
CH <sub>3</sub> –	1538-1416	C-S	750-638

Идентификация характерных групп метансульфокислоты (рис. 2) также подтверждена методом КР-спектроскопии.

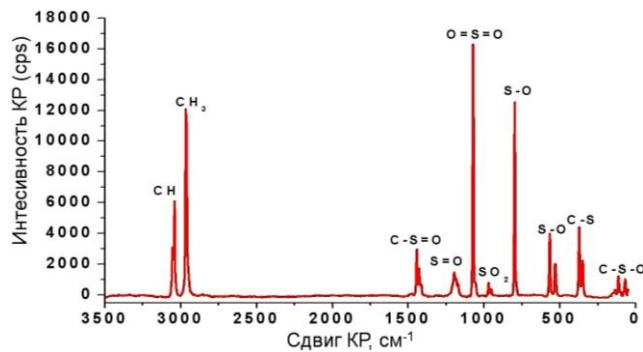


Рис. 2. КР спектр метансульфокислоты, полученный электролизом водного раствора диметилсульфона

Fig. 2. Raman - spectrum of methanesulfonic acid produced by electrolysis of aqueous solution of dimethylsulfone

Анализ продуктов электроокисления диметилсульфона при  $C_{\text{ДМС}} \geq 0,2$  М показывает, что в анодном отделении электролизера наряду с МСК образуется еще один продукт.

Для выяснения природы продукта, образующегося наряду с МСК при  $C_{\text{ДМС}} \geq 0,2$  М, анолит сначала охлаждали до температуры 5-10 °C. При этом выделялось бесцветное кристаллическое вещество. Его отделяли от фильтрата, затем многократно промывали методом холодной декантации бидистиллированной водой. Фильтрат анализировали на содержание МСК по методике, описанной выше, а выделенное бесцветное кристаллическое вещество идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Опытные данные характеристических полос поглощения (табл. 3) функциональных групп соответствуют справочным значениям ИК спектров диметилдисульфона (ДМДС) [10].

Таблица 3

**Характерные группы поглощения ИК спектра диметилдисульфона**  
**Table 3. Characteristic groups of IR absorption spectrum of dimethyldisulfone**

Характерные группы	Область частоты, см <sup>-1</sup>	Характерные группы	Область частоты, см <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> —	1470-1435	C—S	750-580
O=S=O	1100-980	S—S	480-450
S=O	850-800		

Идентификация диметилдисульфона (рис. 3) также подтверждена методом КР-спектроскопии [11].

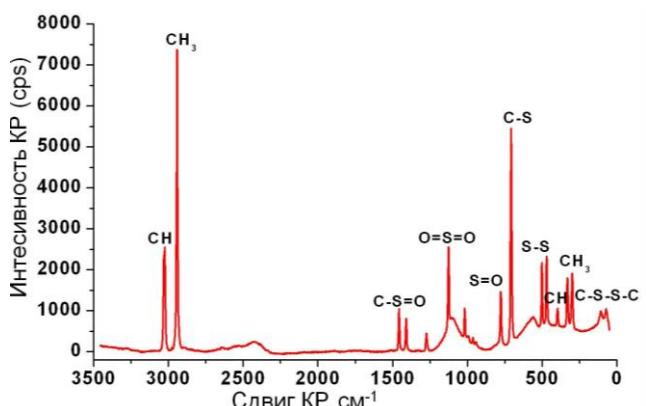


Рис. 3. КР спектр диметилдисульфона, полученный электролизом водного раствора диметилсульфона

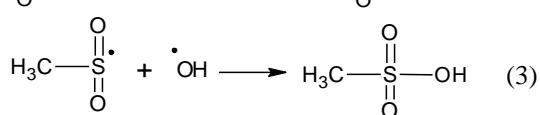
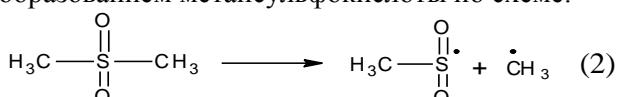
Fig. 3. Raman - spectrum of dimethyldisulfone produced by electrolysis of aqueous solution of dimethylsulfone

Исходя из данных вольтамперометрических измерений и анализа продуктов препаративного электросинтеза, предлагаем следующий механизм электроокисления диметилсульфона.

По-видимому, при  $C_{\text{ДМС}} < 0,2 \text{ M}$  образование метансульфокислоты идет путем замещения метильного радикала  $\text{CH}_3^{\cdot}$  диметилсульфона на  $\text{OH}$ -радикал сопряженной кислородной реакции на аноде:



с образованием метансульфокислоты по схеме:



Использование катионитовой мембранны способствует восстановлению образующихся ионов водорода ( $\text{H}^{+}$ ) на катоде:



В работе А.А. Яковлевой [12] по изучению адсорбции алкильных и карбоксильных групп ме-

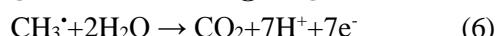
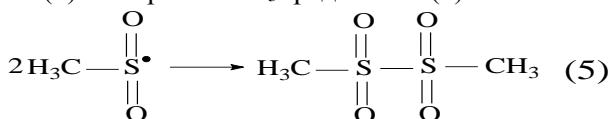
тодом меченого углерода указано, что в области высоких анодных потенциалов адсорбция  $\text{CH}_3^{\cdot}$ -радикалов почти в 50 раз превышает адсорбцию алкильных радикалов.

Известно, что органические молекулы или их частицы окисляются или восстанавливаются только через адсорбцию. Следовательно, преимущественное образование метансульфокислоты и диметилдисульфона зависит от конкурентной адсорбции метилсульфогрупп и метильных радикалов.

По-видимому, в разбавленных растворах  $\text{CH}_3^{\cdot}$ -радикалы в основном рекомбинируются, образуя этиан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Поэтому выход МСК высокий.

С увеличением плотности анодного тока и концентрации диметилсульфона  $C_{\text{ДМС}} \geq 0,2 \text{ M}$  выход диметилдисульфона возрастает по сравнению с концентрацией метансульфокислоты (табл. 1).

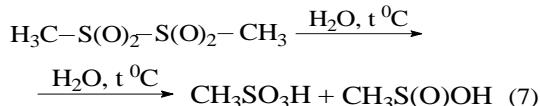
Учитывая эти данные, можно предположить, что при низких концентрациях  $C_{\text{ДМС}} < 0,2 \text{ M}$  реакция протекает в основном по рекомбинации  $\text{OH}$ -радикалов молекул воды и метилсульфогрупп  $\text{CH}_3\text{S}^{\cdot}(\text{O})_2$  с преимущественным образованием метансульфокислоты (3), а при высоких концентрациях  $C_{\text{ДМС}} \geq 0,2 \text{ M}$  идет преимущественно с образованием устойчивого продукта диметилдисульфона (5) и сгорания  $\text{CH}_3^{\cdot}$ -радикалов (6).



С увеличением концентрации ДМС, а вместе с тем и плотности тока, растет число адсорбированных  $\text{CH}_3^{\cdot}$ -радикалов, которые могут подвергаться окислению. Следовательно, соотношение адсорбированных и подвергающихся рекомбинации  $\text{CH}_3^{\cdot}$ -радикалов зависит количественное образование  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{CO}_2$ , а вместе с тем и выход основных продуктов – МСК и ДМДС.

На рис. 4 показан снимок кристаллов диметилдисульфона, выделенных из раствора анолита при охлаждении до 5-10 °C.

Диметилдисульфон ( $(\text{CH}_3-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_3)$  – это кристаллическое вещество, растворимое в воде, при нагревании до 80-85 °C распадается на метансульфокислоту и на метансульфиновую кислоту [8].



Метансульфиновая кислота – неустойчивая кислота, легко окисляется на воздухе до метансульфокислоты [13].

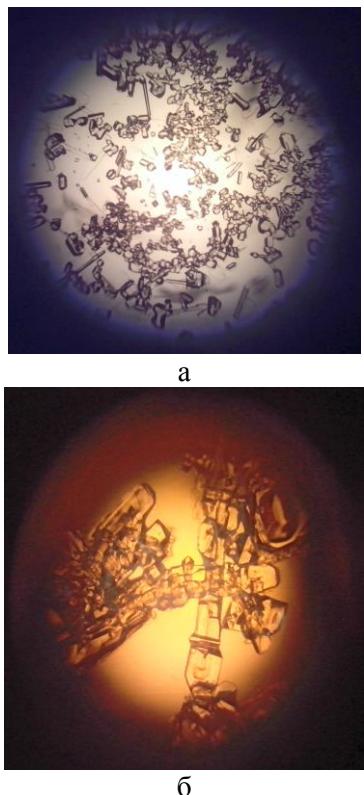


Рис. 4. Изображения кристаллов диметилдисульфона в поле зрения в отраженном свете микроскопа Микмед-6. Увеличение 10 (а), и 40 крат. (б)

Fig. 4. The images of crystals of dimethyldisulfone on microscope Mikmed in a field of view in reflected light. Magnification is 10 (a), and 40 (b)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methane sulfonic acid. Comparative properties and advantages. *Green Chem.* 1999. N 1. P. 127-140.
2. Akmedov M.A., Khidirov Sh. Sh. Voltammetric determination of the composition and properties of methane sulfonic acid. *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. N 6. P. 1148-1151.
3. Khibiev Kh.S., Omarova K.O., Khidirov Sh. Sh. Electrochemical synthesis of dimethyl sulfone and methane sulfonic acid from dimethyl sulfoxide. *Rus. J. Electrochem.* 2010. V. 46. N 8. C. 960.
4. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Электроокисление диметилсульфоксида на платиновом электроде в кислой среде. *Вестн. ДГУ.* 2012. Т. 110. Вып. 1. С. 233-236.
5. Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Хибиев Х.С., Омарова К.О. Патент РФ № 2496772. 2013.
6. Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Рабаданов М.Х. Патент РФ № 2554880. 2015.
7. Маркарян Ш.А., Азнаурян М.Г., Казоян Е.А. Physico-chemical properties of aqueous solutions of dimethyl- and diethylsulfones. *ЖФХ.* 2011. Т. 85. № 12. С. 2291.
8. Беленъкий Л.И. Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия. 1998. 560 с.
9. Хидиров Ш.Ш., Омарова К.О., Хибиев Х.С. Патент РФ № 2344126. 2009.

Таким образом, путем электролиза водных растворов диметилсульфона различных концентраций можно синтезировать метансульфокислоту с хорошим количественным выходом.

## ВЫВОДЫ

При анодном окислении растворов диметилсульфона в пределах концентраций 0,05-0,1 М основным продуктом электросинтеза является метансульфокислота;

Методами ИК- и КР-спектрометрии установлено, что при концентрации диметилсульфона СДМС  $\geq 0,2$  М в анодном отделении наряду с метансульфокислотой образуется диметилдисульфон;

Предположено, что при концентрациях диметилсульфона СДМС  $< 0,2$  М окисление в основном протекает с участием кислородсодержащих частиц с образованием МСК, а при более высоких концентрациях механизм окисления меняется и окисление преимущественно идет с участием радикалов метилсульфогрупп ( $\text{CH}_3\text{S}^\bullet(\text{O})_2$ ) с образованием диметилдисульфона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта программы УМНИК 2-15-10 № 8809 ГУ2/2015 (код 0016996) с использованием оборудования ЦКП «Аналитическая спектроскопия».

## REFERENCES

1. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. *Green Chem.* 1999. N 1. P. 127-140. DOI:10.1039/a900157c.
2. Akmedov M.A., Khidirov Sh. Sh. Voltammetric determination of the composition and properties of methanesulfonic acid. *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. N 6. P. 1148-1151. DOI:10.1134/S0022476614060249.
3. Khibiev Kh.S., Omarova K.O., Khidirov Sh. Sh. Electrochemical synthesis of dimethyl sulfone and methanesulfonic acid from dimethylsulfoxide. *Rus. J. of Electrochem.* 2010. V. 46. N 8. P. 1021. DOI:10.1134/S1023193510080161.
4. Khidirov Sh. Sh., Omarova K.O., Khibiev Kh. S. The electrooxidation of dimethyl sulfoxide on platinum electrode in an acidic environment. *Vest. DSU.* 2012. V. 110. N 1. P. 233-236 (in Russian).
5. Khidirov Sh. Sh., Akmedov M. A., Khibiev Kh. S., Omarova K. O. RF Patent N 2496772. 2013. (in Russian).
6. Khidirov Sh. Sh., Akmedov M. A., Rabadanov M. Kh. RF patent N 2554880. 2015 (in Russian).
7. Markaryan S. A., Aznauryan M. G., Kazoyan E. A. Physicochemical properties of aqueous solutions of dimethyl- and diethylsulfones. *Russ. J. Phys. Chem.* 2011. V. 85. N 12. P. 2291-2294. DOI:10.1134/S0036024411120211.

10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2012. С. 29–35.
11. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера. 2007. 368 с.
12. Яковлева А.А. Адсорбция ацетат и пропионат ионов на платине при высоких анодных потенциалах. *Электрохимия*. 1979. Т. 15. Вып. 9. С. 1318–1323.
13. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Вышш. шк. 1999. 768 с.
8. Belenky L.I. Preparation and properties of organic sulfur compounds. M.: Khimiya. 1998. 560 p. (in Russian).
9. Khidirov Sh. Sh., Omarova K.O., Khibiev Kh.S. RF patent N 2344126. 2009 (in Russian).
10. Tarasevich B.N. IR spectra of the major classes of organic compounds. M.: MSU M.V. Lomonosov. 2012. 29-35 p. (in Russian).
11. Schmidt V. Optical spectroscopy for chemists and biologists. M: Tekhnosphera. 2007. 368 p. (in Russian).
12. Yakovleva A.A. Adsorption of acetate and propionate ions on platinum at high anodic potentials. *Elektrokhimiya*. 1979. V. 15. N 9. P.1318-1323 (in Russian).
13. Berezin B.D., Berezin D.B. The course of modern organic chemistry. M.: Vyshch. Shkola. 1999. 768 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 04.04.2016  
Принята к опубликованию 22.11.2016

Received 04.04.2016  
Accepted 22.11.2016

**Для цитирования:**

Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Юровская М.А. Оценка эффективности газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 107–111.

**For citation:**

Leontiev V.K., Korableva O.N., Yurovskaya M.A. Evaluation of efficiency of gas-liquid apparatus with ejection gas dispersion. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 107–111.

УДК: 66.023.2

**В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева, М.А. Юровская**

Валерий Константинович Леонтьев (✉), Ольга Николаевна Кораблева, Мария Андреевна Юровская кафедра химической технологии органических веществ, Ярославский государственный технический университет, просп. Московский, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023  
E-mail: leontievvk@ystu.ru (✉), korablevaon@yandex.ru, barashevama@ystu.ru

## **ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ АППАРАТОВ С ЭЖЕКЦИОННЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ГАЗА**

*Рассмотрены различные конструкции газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа. Экспериментальным методом с помощью «сульфитной методики» и коэффициента эффективности проведена сравнительная оценка эффективности работы газожидкостных эжекционных аппаратов различной конструкции.*

**Ключевые слова:** газожидкостной эжекционный аппарат, диспергирование, «сульфитное число», коэффициент эффективности, сравнительная оценка

UDC: 66.023.2

**V.K. Leontiev, O.N. Korableva, M.A. Yurovskaya**

Valeriy K. Leontiev (✉), Olga N. Korableva, Mariya A. Yurovskaya  
Department of Chemical Technology of Organic Substances, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky pr., 88, Yaroslavl, 150023, Russia  
E-mail: leontievvk@ystu.ru (✉), korablevaon@yandex.ru, barashevama@ystu.ru

## **EVALUATION OF EFFICIENCY OF GAS-LIQUID APPARATUS WITH EJECTION GAS DISPERSION**

*Various constructions of gas-liquid dispersion devices with gas ejection which can be used to implement many of the processes taking place in the gas - liquid system are compared. Experimental methods for comparative evaluation of the efficiency of gas-liquid ejection apparatuses of various designs are considered. Three constructions of gas-liquid dispersion devices with ejection of gas were investigated: the gas-liquid jet apparatus, short ejector apparatus with a long ejector, and apparatus with combined (multilevel) ejector. Evaluation of efficiency was performed with two ways: chemical and photographic techniques. The chemical method is based on determining the effective phase contact surface, which was estimated using the "sulphite number" of oxygen chemisorption from air. With the help of the photographic method the efficiency ratio was determined which takes into account not only the rate of the process, but also the energy costs of its conduction. The smaller value of the coefficient of efficiency the apparatus operates efficiently, i.e. for a*

*specific interfacial surface requires less energy. Experimental studies were carried out in an apparatus with a diameter of 200 mm for a variety of pressure at the nozzle and diameter of the nozzle. The pressure at the nozzle was varied from 0.2 to 0.4 MPa, and the diameter of the nozzle - from 2 to 4 mm. For each experiment the "sulfite number" was determined and further the criterion of efficiency of gas-liquid system was calculated on the experimental data. Graphic dependences of "sulphite number" and coefficient of efficiency are presented for the differential pressure at the nozzle for three examined constructions of gas-liquid vehicles with the gas ejection. The findings on the effectiveness of devices using gas-liquid "sulfide method" and the efficiency ratio are in good agreement. For devices with a long ejector and ejector combined with coefficients of similar efficiencies, but these devices are much more efficient than the gas-liquid jet apparatus and the short ejector. On the values of «sulphite number» the device with a combined ejector is the most effective. This is due to the fact that in this device there is mass transfer intensification by increasing the contact surface and contact time of the interacting phases.*

**Key words:** gas-liquid ejection apparatus, dispersion, «sulfite number», efficiency coefficient, comparative evaluation

В химической, нефтехимической, микробиологической и других отраслях промышленности широко распространены газожидкостные аппараты с эжекционным диспергированием газа, которые можно использовать для осуществления многих процессов, проходящих в системе газ – жидкость. Непрерывно развивающиеся технологии производства в этих отраслях неразрывно связаны с необходимостью повышения эффективности тепло- и массообмена и интенсификации процесса смешения т.е. разработки новых газожидкостных аппаратов. Для решения поставленной задачи используют попеременное изменение формы и направления потока, удар потока о твердые преграды – отбойники, закручивание, взаимную эжекцию и инверсию фаз, наложение пульсаций, эффективное распыливание жидкости. При этом форма образующегося газо-жидкостного потока определяются конструкцией и классом рабочего элемента.

Ввиду наличия большого разнообразия конструкций газожидкостных аппаратов для правильного выбора той или иной конструкции возникает необходимость в оценке качественной работы аппаратов на теоретическом и экспериментальном уровне. Одним из наиболее надежных и точных способов оценки эффективности газожидкостных аппаратов считается химический метод, основанный на определении эффективной поверхности контакта фаз, т.е. межфазной поверхности, действительно участвующей в массообменном процессе [1, 2]. Этот метод основан на хемосорбции кислорода из воздуха, которая позволяет определить скорость проводимого процесса, и определении «сульфитного числа».

Были исследованы три конструкции газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа: аппарат с газожидкостной струей и коротким эжектором (рис. 1а); аппарат с длинным эжектором (рис. 1б); аппарат с комбинированным (многоярусным) эжектором (рис. 1в).

Аппараты работают следующим образом: жидкость под давлением подается в форсунку, распыливается и засасывает газ, поступающий в эжекционную камеру. Образовавшаяся газожидкостная смесь походит через эжектор-смеситель. В эжекторе происходит контакт жидкости и газа при развитой поверхности распыленной жидкости. В зависимости от режима работы эжектора, его геометрических параметров и перепада давления на форсунке, в эжекторе может образовываться газожидкостный двухфазный поток с различным соотношением жидкости и газа. Двухфазный поток может быть с дисперсной жидкостью, либо газовой фазой. При определенных условиях может происходить инверсия фаз. Подобный режим работы наиболее эффективен ввиду того, что в момент инверсии наблюдается наибольшее значение коэффициента массопередачи. При выходе из эжектора газожидкостный поток ударяется в диспергатор. При ударе газожидкостного потока о диспергатор газовые пузырьки дробятся – происходит следующая стадия контакта газа с жидкостью. Затем образовавшая смесь распределяется по реакционному объему аппарата, где происходит еще одна стадия контакта газа с жидкостью.

Экспериментальные исследования проводились в аппарате диаметром 200мм для различных давлений на форсунке и диаметрах сопла форсунки. Давление на форсунке  $p_f$  изменяли от

0,2 до 0,4 МПа, а диаметр сопла форсунки  $d_f$  от 2 до 4 мм. Для каждого опыта определяли «сульфитное число» и далее по полученным экспериментальным данным рассчитывали критерий эффективности газожидкостного аппарата.

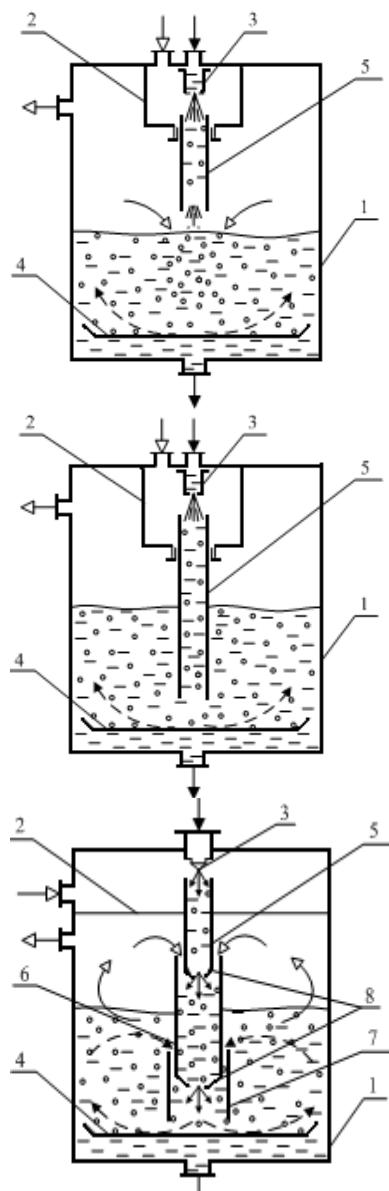


Рис. 1. Конструкции газожидкостных эжекционных аппаратов: 1 – корпус; 2 – эжекционная камера; 3 – распылитель жидкости (форсунка); 4 – диспергатор; 5,6,7 – эжекторы - смесители; 8 – сопла

Fig. 1. Designs of gas-liquid ejector devices 1 – body; 2 – ejector chamber; 3 – spray of liquid (nozzle); 4 – disperser; 5,6,7 – ejectors - mixers; 8 – nozzles

Абсорбированный кислород реагирует с сульфитом согласно стехиометрическому соотношению:



После пуска насоса и выхода на заданный режим, за время которого жидкость тщательно перемешивалась и выравнивались концентрационные поля в объеме дисперсии, с помощью шприца отбирались пробы раствора в стеклянные герметично закрывающиеся колбы емкостью 100 мл.

Концентрация  $C$  [кмоль/м<sup>3</sup>] каждой пробы раствора определялась йодометрическим методом (обратным титрованием) и вычислялась по формуле [2]:

$$C(Na_2SO_3) = \frac{[N(I_2) \cdot V(I_2)^{общ} - N(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)]}{V(Na_2SO_3)},$$

где  $N(I_2)$ ,  $N(Na_2S_2O_3)$  – соответственно нормальности приготовленных стандартных растворов йода и тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(I_2)^{общ}$  – объем избытка йода, см<sup>3</sup>;  $V(Na_2S_2O_3)$  – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование остатка йода, см<sup>3</sup>;  $V(Na_2SO_3)$  – объем взятой на анализ пробы сульфита натрия, см<sup>3</sup>;  $C(Na_2SO_3)$  – искомая концентрация сульфита натрия, моль/дм<sup>3</sup>.

Значения концентраций наносились на график в координатах концентрация – время, затем определялась скорость окисления в виде «сульфитного числа»  $K_C$ :

$$K_C = \frac{dC}{dt} = tg\alpha,$$

где  $K_C$  – «сульфитное число», кмоль  $Na_2SO_3/(m^3 \cdot ч)$ .

Экспериментальная зависимость изменения концентрации сульфитного раствора представляет собой прямую линию, расположенную под углом  $\alpha$  к оси абсцисс и являющуюся геометрическим местом точек, отвечающих определенному соотношению режимных параметров. По значению «сульфитного числа» судят об эффективности газожидкостного аппарата, чем оно больше, тем эффективнее работа исследуемого аппарата.

При экспериментальных исследованиях эффективности использовался также фотографический метод оценки с применением коэффициента эффективности [3], который учитывает не только скорость проводимого процесса, но и энергетические затраты на его проведение:

$$K = \frac{N}{a \cdot Q_r \cdot \sigma},$$

где  $K$  – коэффициент эффективности;  $N$  – мощность, вводимая в аппарат, Вт;  $a$  – удельная поверхность массопередачи, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $Q_r$  – расход газа в аппарате, м<sup>3</sup>/с;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м.

Чем меньше значение коэффициента  $K$ , тем эффективнее работает аппарат, т.е. на получение определенной межфазной поверхности требуются меньшие затраты энергии.

При экспериментальных исследованиях по этому способу измеряли: расход газа  $Q_r$ , перепад давления на форсунке  $\Delta p_f$ , объем жидкости в аппарате  $V$ , объем образовавшейся газожидкостной смеси  $V_{gk}$ .

Расчеты выполнялись в следующей последовательности.

Определялось объемное газосодержание:

$$\varphi = (V_{gk} - V)/V,$$

где  $\varphi$  – объемное газосодержание;  $V_{gk}$  – объем образовавшейся газожидкостной смеси, м<sup>3</sup>;  $V$  – объем жидкости в аппарате, м<sup>3</sup>.

Расход жидкости через форсунку:

$$Q_{jk} = \mu_p \cdot \frac{\pi \cdot d_\Phi^2}{4} \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_\Phi}{\rho_{jk}}},$$

где  $\mu_p$  – коэффициент расхода через форсунку,  $\mu_p = 0,73$ ;  $d_\Phi$  – диаметр сопла форсунки, м;  $\Delta p_\Phi$  – перепад давления на форсунке, Па;  $\rho_{jk}$  – плотность жидкости в аппарате, кг/м<sup>3</sup>.

Удельная поверхность массопередачи для системы водный раствор сульфита натрия – воздух определялась [2]:

$$a = 9000 \cdot \varphi^{1.68}$$

Мощность, вводимая в аппарат,

$$N = \Delta p_f \cdot Q_{jk}.$$

Экспериментальные и расчетные данные по оценке эффективности газожидкостных аппаратов при давлении на форсунке 0,2 МПа представлены в таблице.

#### Таблица

Экспериментальные и расчетные данные по определению «Сульфитного числа»

Table. Experimental and calculated data on determination of «Sulfite number»

Тип аппарата	Перепад давления на форсунке $\Delta p_f$ , МПа	Диаметр сопла форсунки, $d_\Phi$ мм	«Сульфитное число» $K_C$ , кмоль/(м <sup>3</sup> ·мин)
Аппарат с коротким эжектором	0,2	2	0,0041
	0,2	3	0,0044
	0,2	4	0,0045
Аппарат с комбин. эжектором	0,2	2	0,0042
	0,2	3	0,0045
	0,2	4	0,0046
Аппарат с длинным эжектором	0,2	2	0,0039
	0,2	3	0,0042
	0,2	4	0,0043

Анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением диаметра сопла форсунки растет межфазная поверхность контакта фаз для всех рассматриваемых газожидкостных аппа-

ратов. При этом наиболее эффективен газожидкостной аппарат с комбинированным эжектором.

Для определения оптимального рабочего давления на форсунке были проведены экспериментальные исследования по определению «сульфитного числа» в газожидкостных аппаратах при оптимальном диаметре сопла форсунки 4 мм для данного объема аппарата и рабочем давлении от 0,2 до 0,4 МПа.

Зависимости «сульфитного числа» от перепада давления на форсунке при диаметре сопла форсунки 4 мм представлены на рис. 2.

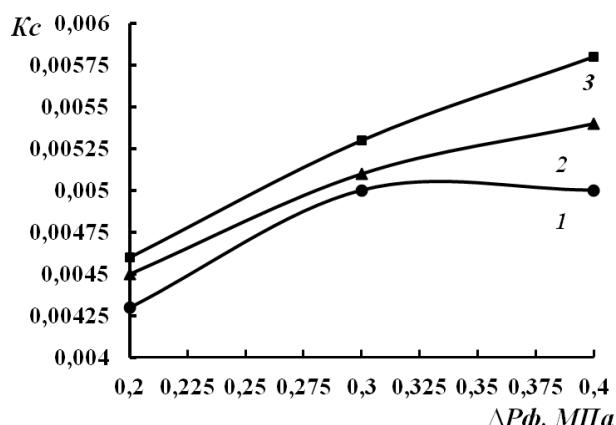


Рис. 2. Зависимость «сульфитного числа» от перепада давления на форсунке: 1 – аппарат с длинным эжектором; 2 – аппарат с коротким эжектором; 3 – аппарат с комбинированным (многоярусным) эжектором

Fig. 2. The dependence of sulfite number on the differential pressure at the nozzle: 1 - apparatus with a long ejector; 2 – the device with a short ejector; 3 – apparatus with combined (multilevel) ejector

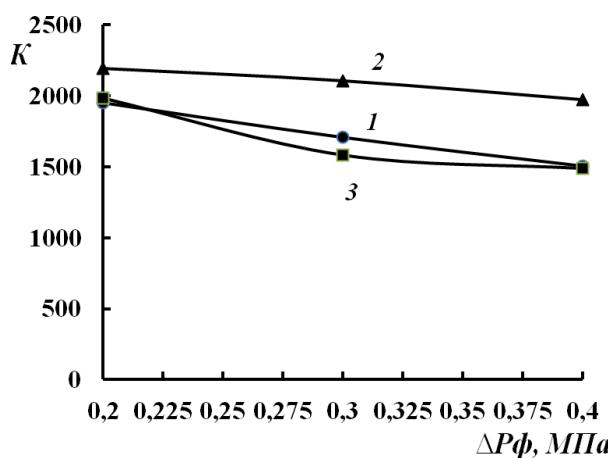


Рис. 3. Зависимость критерия эффективности от перепада давления на форсунке: 1 – аппарат с длинным эжектором; 2 – аппарат с коротким эжектором; 3 – аппарат с комбинированным (многоярусным) эжектором

Fig. 3. The dependence of the efficiency coefficient on the differential pressure at the nozzle: 1 – apparatus with a long ejector; 2 – the device with a short ejector; 3 – apparatus with combined (multilevel) ejector

Как видно из полученных графиков, согласно значениям «сульфитного числа» наиболее эффективным является аппарат с комбинированным эжектором. Это обусловлено тем, что в этом аппарате наблюдается интенсификация процессов массообмена путем увеличения поверхности контакта и времени контакта взаимодействующих фаз. Кроме того, с увеличением перепада давления на форсунке скорость процесса растет в любом газожидкостном аппарате, но при этом растут и энергетические (эксплуатационные) затраты, в связи с чем возникает необходимость в оценке не только скорости процесса, но и энергетических затрат, т.е. в расчете коэффициента эффективности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Леонтьев В.К., Барашева М.А. Расчет газожидкостного эжекционного аппарата для проведения процесса абсорбции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 98-100.
2. Леонтьев В.К., Барашева М.А. Оценка эффективности работы газожидкостного эжекционного аппарата с подвижной насадкой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 111-114.
3. Леонтьев В.К., Гирба Е.А., Леонтьев А.В., Рябков И.А. Определение эффективности газожидкостных эжекционных аппаратов. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 123-125.

Экспериментальные исследования эффективности работы газожидкостных аппаратов фотографическим способом в зависимости от перепада давления на форсунке приведены на рис. 3.

Полученные данные по оценке эффективности газожидкостных аппаратов с использованием «сульфитной методики» и коэффициента эффективности хорошо согласуются. Из трех исследованных конструкций газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа наиболее эффективным является аппарат с комбинированным эжектором.

#### REFERENCES

1. Leontiev V.K., Barasheva M.A. Calculation of gas-liquid ejection apparatus for the absorption process. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 12. P. 98 - 100 (in Russian).
2. Leontiev V.K., Barasheva M.A. Evaluation of the efficiency of gas-liquid injection apparatus with a movable nozzle. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 2. P. 111 - 114 (in Russian).
3. Leontiev V.K., Girba E.A., Leontiev A.V., Ryabkov I.A. Determining the efficiency of gas-liquid ejection apparatus. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 9. P. 123 - 125 (in Russian).

Поступила в редакцию 31.05.2016  
Принята к опубликованию 28.11.2016

Received 31.05.2016

Accepted 28.11.2016

**Для цитирования:**

Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Сидорина А.М. Разработка метода искусственного старения масел в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации в станах горячего и холодного проката. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 112–117.

**For citation:**

Tonkonogov B.P., Bagdasarov L.N., Sidorina A.M. Method development of artificial lubricants aging for conditions maximal close to real conditions of operation of hot and cold rolling mills. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 112–117.

УДК: 665.6

**Б.П. Тонконогов, Л.Н. Багдасаров, А.М. Сидорина**

Борис Петрович Тонконогов, Леонид Николаевич Багдасаров, Алина Михайловна Сидорина (✉)

Кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, 119991, Москва, Российской Федерации

E-mail: bpt@gubkin.ru, lebage1963@mail.ru, alinagorbunova@list.ru (✉)

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИСКУССТВЕННОГО СТАРЕНИЯ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ, МАКСИМАЛЬНО ПРИБЛИЖЕННЫХ К РЕАЛЬНЫМ УСЛОВИЯМ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СТАНАХ ГОРЯЧЕГО И ХОЛОДНОГО ПРОКАТА**

*Целью данной работы является анализ существующих методов оценки качества масел для подшипников жидкостного трения прокатных станов (ПЖТ ПС) и разработка метода искусственного старения в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации масел в станах горячего и холодного проката. Установлено, что существующие методы оценки качества масел для подшипников жидкостного трения в некоторых случаях не способны отразить реальную картину поведения масел в процессе эксплуатации. С целью получения информации о поведении масел для подшипников жидкостного трения прокатных станов в реальных условиях эксплуатации и определения оптимальных интервалов замены/доливки данных масел начаты исследования по разработке стендового метода искусственного старения масел в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации. В статье приведены первые результаты испытаний данным методом некоторых образцов масел. Представленную информацию можно использовать при разработке и оптимизации рецептур масел для подшипников жидкостного трения холодного и горячего проката, а также индустриальных продуктов, к которым предъявляют повышенные требования по деэмульгирующим свойствам.*

**Ключевые слова:** циркуляционные масла для подшипников жидкостного трения прокатных станов, деэмульгирующие свойства, ASTM 2711, ASTM 1401, ASTM 943, динамический тест на деэмульгируемость, Clark Laboratory

B.P. Tonkonogov, L.N. Bagdasarov, A.M. Sidorina

Boris P. Tonkonogov, Leonid N. Bagdasarov, Alina M. Sidorina (✉)

Department of Lubricants Chemistry and Technology and Chemmotology, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky ave., 65, Moscow, 119991, Russia

E-mail: bpt@gubkin.ru, lebage1963@mail.ru, alinagorbunova@list.ru (✉)

## METHOD DEVELOPMENT OF ARTIFICIAL LUBRICANTS AGING FOR CONDITIONS MAXIMAL CLOSE TO REAL CONDITIONS OF OPERATION OF HOT AND COLD ROLLING MILLS

*This work aims are analysis of existing test methods of rolling mills lubricants quality assessing and development of a new aging lubricants bench test to assess the in-service behavior of bearing oils for steel rolling mills. Test methods were used: Standard test method for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration ASTM D 4928-00; Standard test method for oxidation characteristics of inhibited mineral oils ASTM D 943; Standard test method for oxidation stability of steam turbine oils by rotating pressure vessel (RPVOT) ASTM D2272; Standard test method for acid number of petroleum by potentiometric titration ASTM D 664; Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and calculation of dynamic viscosity ASTM D 445; Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C; Standard test method for condition monitoring of oxidation in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier transform infrared (FT-IR) Spectrometry ASTM D 7414; Standard test method for condition monitoring of nitration in In-service petroleum and hydrocarbon-based lubricants by trend analysis using Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry ASTM D 7624; Standard test methods for saponification number of petroleum products ASTM D 94; Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method ASTM D 1298. It has been found that all existing standards of bearing lubricants testing usually are poorly correlated with real-life lubricant behavior in rolling mills. The project of new bench test development was started in order to obtain information regarding bearing lubricants alteration process and determinate optimal the lubricant drain interval. The article describes main idea and first results of the aging lubricants bench test. The results can be used to develop and optimize rolling mills lubricants formulations as well as formulations of other high demulsibility industrial products.*

**Key words:** rolling mills lubricants, demulsibility, ASTM 2711, ASTM 1401, ASTM 943, dynamic demulsibility endurance, Clark Laboratory

Доля зарубежных продуктов на российском рынке масел для ПЖТ ПС составляет порядка 30%. Однако, кризис и рост курсов зарубежной валюты в 2014-2015 г. привел к сокращению объемов зарубежных поставок, увеличению спроса на отечественные масла и одновременному повышению требований к их качеству.

Одним из ключевых требований к маслам для ПЖТ ПС является высокая деэмульгирующая способность – способность быстро и максимально полно отделять воду или водорастворимый СОЖ, при этом не изменяя своего состава и свойств в процессе многократных обводнений и сепарации.

Вода как технологическое вспомогательное средство в чистом виде (горячий прокат) или в составе СОЖ (холодный прокат) применяется, прежде всего, для охлаждения. Исключить попадание воды в масло практически невозможно.

Крайне нежелательным является появление в циркуляционных системах стабильных водо-масляных эмульсий, образованных при участии эмульгаторов (неорганических электролитов, поверхностно активных веществ, высокомолекулярных веществ, мелкодисперсных нерастворимых частиц и др.), попадающих в системы из технологической воды или СОЖ [1].

Недостаточные деэмульгирующие свойства масла могут являться причиной коррозии оборудования. Повышенное обводнение масла также приводит к ухудшению его антифрикционных и противоизносных свойств, срыву режима жидкостного трения в граничное трение и, как следствие, ускоренному износу подшипников. В некоторых случаях происходит гелирование масла, что нарушает его циркуляцию и приводит к сильным перегревам [2].

Использование масел с улучшенными деэмульгирующими свойствами позволяет металлургическим предприятиям не только сэкономить деньги на ремонте оборудования, уменьшить объемы закупаемого масла, сократить объемы циркуляционных систем, но и – самое главное – сократить количество простоев оборудования.

Традиционно в РФ производители масел при разработке продуктов для ПЖТ ПС ориентировались на отечественные спецификации: стандарт ОАО «ЭЗТМ» и СвНИИНП. Однако по причине закупки огромного количества импортного оборудования и благодаря развитию процесса импортозамещения сегодня все более востребованными металлургами становятся отечественные продукты, отвечающие требованиям Morgoil, Morgoil Advanced и Danieli [3-5]. Все вышеперечисленные спецификации объединяют использование стандартных методов для определения деэмульгирующих свойств свежих масел ASTM 1401 и ASTM 2711. Однако спецификации Morgoil Advanced и Danieli также подразумевают определение деэмульгирующих свойств динамическим методом (Dynamic Demulsibility endurance test), разработанным при участии UEC Technologies, дочерней организации United States Steel, доступным сегодня только в лаборатории Clark (США). Данный метод характеризует поведение масла в условиях многократного обводнения. Сущность метода заключается в измерении способности масла в динамических условиях отделять воду при строго определенных скорости потока, времени контакта масла с водой, температуре и кратности воды к маслу. По окончанию тестирования после центрифугирования определяется содержание воды в масле и масла в воде. Данный метод считается наиболее приближенным к реальным условиям эксплуатации масел в подшипниках жидкостного трения [2].

Необходимо отметить, что все перечисленные выше методы определения деэмульгирующих свойств подразумевают использование для тестирования дистилированной или водопроводной воды, состав которой нередко существенно

отличается от технических вод оборотного цикла металлургических предприятий. Данные технические воды чаще всего поступают на предприятие из природных водоемов и представляют собой естественные растворы, имеющие самые разнообразные качественные и количественные составы в зависимости от источника. Качество технологической воды, прежде всего, характеризуется наличием грубодисперсных примесей, показателем концентрации водородных ионов, общим солесодержанием. С технологической точки зрения солесодержание является наиболее важным показателем, поскольку корrodирующее действие воды и приготовленных на ее основе СОЖ находится в прямой зависимости от содержания в ней водорастворимых солей, в частности хлоридов и сульфатов [6].

Подобные особенности состава технологических вод также отражаются на способностях циркуляционных масел отделяться от воды в промышленных условиях металлопроката. Кроме того, огромное значение имеют состав и свойства применяемых в производстве СОЖ, содержащей самые разные по составу поверхностно-активные вещества. Специалисты из австрийского исследовательского центра AC2T доказали необходимость подробного изучения составов технологических вод в целях получения в лабораторных условиях данных о деэмульгирующих свойствах масел, коррелирующих с результатами, демонстрируемыми в реальных производственных условиях [7].

Кроме того, в реальных условиях эксплуатации обводненное масло постоянно контактирует с металлическими частями оборудования и кислородом воздуха при повышенных температурах, что катализирует окисление масла и, как следствие, ухудшает его деэмульгирующие свойства.

Отсутствие метода исследования, способного дать информацию о поведении масла для ПЖТ ПС в реальных условиях эксплуатации, побудило начать разработку стендового метода искусственного старения масла, с помощью которого можно было бы прогнозировать интервалы замены масла для каждого конкретного потребителя. В основу метода положен повсеместно доступный стандартный метод определения окисляемости масел ASTM 943. Разработанный стендовый метод отражает специфические условия эксплуатации масла в прокатном производстве: определенные температурные условия ( $95^{\circ}\text{C}$ ), наличие механических примесей определенной природы (для испытаний использовали загрязненную воду из циркуляционной системы Череповецкого металлургического комбината), контакт масла с воз-

духом и металлами (в том числе с баббитом, отобранным на производстве ОАО «ЭЗТМ») и с технологической водой или СОЖ. В процессе тестирования отслеживается динамика изменения ключевых показателей масла.

В табл. 2-4 представлены результаты искусственного старения приведенных в табл. 1 образцов масел, выбранных с целью исследования в рамках разработки масла для ПЖТ ПС с вязкостью ISO 460. Прочерки в таблицах подразумевают отсутствие возможности проведения тестирований по причине сильной деградации образца, или отсутствие, по мнению авторов, целесообразности тестирований в рамках данного пробного испытания метода искусственного старения.

Согласно полученным результатам, компонент масел остаточный (образец 3) уступает брайт-стоку (образец 1) по стойкости к старению. Загущение компонента масел остаточного полизобутиленовой присадкой Lubrizol 3229 (образец 4) приводит к ухудшению свойств компонента, и вовлечение антиокислителя Vulkanox BHT в количестве 0,2% в загущенный компонент (образец 6) не способно существенно повысить стойкость масла к старению.

**Таблица 1**

**Состав образцов масел, подвергшихся искусственному старению**

**Table 1. The composition of oil samples subjected to artificial aging test**

Номер	Состав образца
1	Брайт-сток производства ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»
2	Брайт-сток производства ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» с добавлением 0,2% антиокислителя Vulkanox BHT Lanxess
3	Компонент масел остаточный производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»
4	Компонента масел остаточный производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» с добавлением 3,2% загустителя Lubrizol 3229
5	Компонент масел остаточный производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» с добавлением 0,2% антиокислителя Vulkanox BHT Lanxess
6	Компонент масел остаточный производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» с добавлением 0,2% антиокислителя Vulkanox BHT Lanxess и 3,2% загустителя Lubrizol 3229

**Таблица 2**

**Результаты искусственного старения образцов 1 – 2**

**Table 2. The results of artificial aging test of samples 1 – 2**

Номер образца	1							2						
	Длительность тестирования, ч	0	213	388	622	700	814	1000	0	213	388	622	700	814
Кинематическая вязкость при 40 °C, мм <sup>2</sup> /с	406,60	-	-	-	471,39	-	612,66	402,06	-	-	-	472,76	-	522,71
Изменение Кинематической вязкости при 40 °C в сравнении со свежим маслом, %	-	-	-	-	15,93	-	50,68	-	-	-	-	17,58	-	30,01
Кинематическая вязкость при 100 °C, мм <sup>2</sup> /с	27,28	-	-	-	28,60	-	32,69	27,03	-	-	-	29,77	-	31,44
Индекс вязкости	91,80	-	-	-	85,00	-	81,49	91,60	-	-	-	90,30	-	89,43
Плотность при 15 °C, г/см <sup>3</sup>	902,80	-	-	-	908,00	-	926,00	903,70	-	-	-	910,00	-	914,00
Вода по Карлу Фишеру, ppm	-	-	-	-	2095,00	-	1242,00	-	-	-	-	4820,00	-	994,00
Кислотное число, мг КОН/г	0,01	0,84	1,09	3,94	2,20	7,27	9,10	0,01	0,42	1,85	3,06	2,83	3,56	4,40
Продукты окисления FTIR, А/см	-	11,89	16,46	50,45	30,47	81,43	98,43	-	8,11	23,75	38,04	31,99	45,74	51,00
Продукты нитрования FTIR, А/см	-	3,16	4,22	10,77	8,48	17,82	28,16	-	2,73	5,57	9,18	14,82	11,73	14,99
RPVOT, мин	221,00	-	-	-	-	-	-	133,00	-	-	-	-	-	-

**Таблица 3**

**Результаты искусственного старения образцов 3 – 4**  
**Table 3. The results of artificial aging test of samples 3 – 4**

Номер образца	3							4						
	0	213	388	622	700	814	1000	0	213	388	622	700	814	1000
Длительность тестирования, ч	0	213	388	622	700	814	1000	0	213	388	622	700	814	1000
Показатель	387,93	-	-	-	2789,20	-	6243,20	481,09	-	-	-	2145,60	-	не возможно
Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с														
Изменение кинематической вязкости при 40 °C в сравнении со свежим маслом, %	-	-	-	-	619,00	-	1509,00	-	-	-	-	346,00	-	не возможно
Кинематическая вязкость при 100 °C, мм <sup>2</sup> /с	26,015	-	-	-	84,07	-	125,50	31,05	-	-	-	72,07	-	не возможно
Индекс вязкости	89,50	-	-	-	85,00	-	79,00	94,30	-	-	-	85,00	-	не возможно
Плотность при 15 °C, г/см <sup>3</sup>	895,90	-	-	-	965,00	-	не возможно	897,10	-	-	-	965,00	-	не возможно
Вода по Карлу Фишеру, ppm	-	-	-	-	7369	-	25061	-	-	-	-	7993	-	104649
Кислотное число, мг КОН/г	0,05	5,47	19,35	16,25	16,56	18,44	18,88	0,05	3,00	17,95	16,98	11,65	15,39	15,70
Продукты окисления FTIR, А/см	-	62,50	201,56	198,06	207,42	198,51	202,37	-	36,85	191,54	196,51	172,56	189,44	не возможно
Продукты нитрования FTIR, А/см	-	21,51	51,96	72,56	75,42	77,92	82,56	-	10,09	48,00	72,69	69,99	75,57	не возможно
RPVOT, мин	124,00	-	-	-	-	-	-	117,00	-	-	-	-	-	-

**Таблица 4**

**Результаты искусственного старения образцов 5 – 6**  
**Table 4. The results of artificial aging test of samples 5 – 6**

Номер образца	5							6						
	0	213	388	622	700	814	1000	0	213	388	622	700	814	1000
Длительность тестирования, ч	0	213	388	622	700	814	1000	0	213	388	622	700	814	1000
Показатель	383,01	-	-	-	761,94	-	842,96	482,00	-	-	-	1812,00	-	2867,10
Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с														
Изменение кинематической вязкости при 40°C в сравнении со свежим маслом, %	-	-	-	-	98,93	-	120,08	-	-	-	-	373,00	-	649,00
Кинематическая вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	25,91	-	-	-	39,91	-	41,77	31,10	-	-	-	39,23	-	38,86

## Продолжение таблицы

Индекс вязкости	90,10	-	-	-	89,70	-	87,00	94,00	-	-	-	87,00	-	78,00
Плотность при 15°C, г/см <sup>3</sup>	896,20	-	-	-	958,00	-	974,00	848,2	-	-	-	930,00	-	946,00
Вода по Карлу Фишеру, ppm	-	-	-	-	6163	-	13791	-	-	-	-	5928	-	6584
Кислотное число, мг КОН/г	0,02	0,32	8,36	18,41	13,42	16,77	14,86	0,10	12,92	13,58	15,71	14,32	15,33	14,12
Продукты окисления FTIR, А/см	-	8,42	93,4	195,36	186,64	189,39	194,12	-	211,98	228,75	250,32	267,93	256,98	264,34
Продукты нитрования FTIR, А/см	-	3,98	20,8	64,02	64,79	68,73	74,04	-	35,98	46,72	51,40	56,40	57,98	70,69
RPVOT, мин	165,00	-	-	-	-	-	-	165,00	-	-	-	-	-	-

Таким образом, использование брайт-стока для разработки масел ПЖТ ПС по сравнению с загущенным компонентом масел остаточным является более предпочтительным.

Очевидно, что разработанный метод искусственного старения требует дальнейшего усовершенствования. Необходима корректировка жесткости метода и продолжительности тестирования, расширение перечня проверяемых показателей. Так при искусственном старении готовых масел предполагается исследовать элементы методом ICP, как в масляной, так и водной фазе, а также щелочное число, также необходимо в про-

цессе испытания проводить контроль изменения деэмульгирующих свойств методами ASTM 1401 и ASTM 2711. С помощью данных дополнительных тестов предполагается делать выводы о вымываемости присадок из масел и формулировать рекомендации по интервалам обновления циркуляционных масел в системе.

Данная статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», Анкета № 801.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Binion S.J.** Improved additives for demulsification and recovery of waste oils. *Oil and Petrochemical Pollution*. 1984. V. 2. N 1. P. 57-60.
2. **Betsy B., Herrero F.** Rolling Forward. *Lubes and Greases Magazine*. 2011. May. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.lubesngreases.com>.
3. СТО 05744403-072-2012 Циркуляционные масла для подшипников жидкостного трения. ОАО «ЭЗТМ».
4. Margoil Advanced specification. [Электронный ресурс]. [http://www.sms-siemag.com/download/SN180-4\\_2009-07\\_E.pdf](http://www.sms-siemag.com/download/SN180-4_2009-07_E.pdf).
5. Danieli lubricant specification # 6.075167.S. Oil Specification for No Twist Rolling Mill equipment (BGV-TMBTFS-ESS) with plain and roll bearings systems, gears and high water in oil pollution [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.danieli.com>.
6. **Булыжников Е.М., Кокорин В.Н., Титов Ю.А., Григорьев А.А.** Прокатка листового металла. Технологическое обеспечение процесса прокатки, новое поколение высокоеффективных систем очистки больших объемов водных технологических жидкостей и стоков. Ульяновск: УлГТУ. 2009. 186 с.
7. **Lovrić M., Grafl A., Berger B., Ostrowski J., Adam K., Pertl B.** Impact of water quality on the water separability of an industrial oil. MATRIB 2013. Croation Society for Materials and Tribology. Vela Luka (CR). 2013. 34 p.

## REFERENCES

1. **Binion S.J.** Improved additives for demulsification and recovery of waste oils. *Oil and Petrochemical Pollution*. 1984. V. 2. N 1. P. 57-60. DOI: 10.1016/S0143-7127(84)90733-6.
2. **Betsy B., Herrero F.** Rolling Forward. *Lubes and Greases Magazine*. 2011. May. [Electronic resource]. Access mode: <http://www.lubesngreases.com>.
3. STO 05744403-072-2012 Circulating oil for oil film bearings. "EZTM" JSC (in Russian).
4. Margoil Advanced specification. [Electronic resource] - [http://www.sms-siemag.com/download/SN180-4\\_2009-07\\_E.pdf](http://www.sms-siemag.com/download/SN180-4_2009-07_E.pdf).
5. Danieli lubricant specification # 6.075167.S. Oil Specification for No Twist Rolling Mill equipment (BGV-TMBTFS-ESS) with plain and roll bearings systems, gears and high water in oil pollution [Electronic resource]. Access mode: <http://www.danieli.com>.
6. **Bulyzhnikova E.M., Kokorin V.N., Titov Yu.A., Grigoriev A.A.** Rolling mills. Technological maintenance of the rolling process, a new generation of high-performance systems of large volumes of technological fluids and wastewater purification. Ulyanovsk: UISTU. 2009. 186 p. (in Russian).
7. **Lovrić M., Grafl A., Berger B., Ostrowski J., Adam K., Pertl B.** Impact of water quality on the water separability of an industrial oil. MATRIB 2013. Croation Society for Materials and Tribology. Vela Luka (CR). 2013. 34 p.

Поступила в редакцию (Received) 29.09.2016  
Принята к опубликованию (Accepted) 08.11.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165912.5422

**Для цитирования:**

Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Филатова Е.А., Пирогов А.В. Электрохимическая очистка сточных вод, содержащих азобензол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 118–126.

**For citation:**

Kuznetsov V.V., Efremova E.N., Filatova E.A., Pirogov A.V. Electrochemical purification of wastewaters containing azo-benzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 118–126.

УДК: 544.653.2/.3

**В.В. Кузнецов, Е.Н. Ефремова, Е.А. Филатова, А.В. Пирогов**

Виталий Владимирович Кузнецов (✉), Екатерина Николаевна Ефремова

Кафедра общей и неорганической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047

E-mail: vitkuzn1@mail.ru (✉), katmih@mail.ru

Елена Алексеевна Филатова

Кафедра аналитической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047

E-mail: filatova1604@mail.ru

Андрей Владимирович Пирогов

Кафедра аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, ГСП-1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: pirogov@analyt.chem.msu.ru

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ АЗОБЕНЗОЛ

*Исследована возможность применения электрохимической обработки для обезвреживания сточных вод, содержащих азобензол. Особенное внимание уделено идентификации продуктов восстановления и окисления азобензола. Показано, что электрохимическое восстановление может приводить к образованию токсичныхベンзидинов, в то время как продуктами электрохимического окисления являются полифенолы, что более приемлемо с экологической точки зрения.*

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, азобензол, электрохимическое восстановление, электрохимическое окисление, продукты восстановления, продукты окисления

**V.V. Kuznetsov, E.N. Efremova, E.A. Filatova, A.V. Pirogov**

Vitaly V. Kuznetsov (✉), Ekaterina N. Efremova

Department of General and Inorganic Chemistry, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: vitkuzn1@mail.ru (✉), katmih@mail.ru

Elena A. Filatova

Department of Analytical Chemistry, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: filatova1604@mail.ru

Andrey V. Pirogov

Department of Analytical Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, GSP-1, Moscow, 119991, Russian Federation

E-mail: pirogov@analyt.chem.msu.ru

## ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF WASTEWATERS CONTAINING AZOBENZENE

*The possibility of electrochemical purification of wastewaters containing azobenzene was studied. The electrolysis was carried out in the electrochemical cell with separated cathode and anode compartments and platinum electrodes. Firstly, the electrochemical behaviour of azobenzene at platinum electrode was investigated. The insertion of azobenzene in the 0.1 M solution of sulfuric acid led to the appearance of cathodic currents in the "hydrogen" region of cyclic voltammograms (CVs). These currents corresponded to the electrochemical reduction of azobenzene. It is important that these reactions occurred at the "hydrogen" region of potentials where the hydrogen adatoms existed at the surface of platinum. More likely, that the reduction of azobenzene proceeds through the interaction of hydrogen adatoms with azobenzene molecules at the electrode surface. The "double-layer" region of CVs did not change significantly; the currents measured in it were less in comparison with pure solution of 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. There were no sharp differences between the pure solution of sulphuric acid and solution containing azobenzene. Nevertheless, the visible disappearance of the color of azobenzene was observed during the electrochemical treatment. Probably, the oxidation of azobenzene was caused by the interaction of its molecules with the active forms of oxygen generating at the platinum anode in the course of electrolysis. The particular attention was paid to the identification of the products of electrochemical transformation. It was shown that the cathode reduction is not unsuitable for this purpose due to the formation of toxic benzidines in the solutions under treatment. This may be result of benzidine rearrangement which occurs in acid solutions. However, the use of neutral and alkaline solutions is impossible because the electroreduction of azobenzene does not take place under these conditions. The electrooxidation leads to formation of less toxic products. Among them the polyphenols have been supposed. Based on this fact the electrochemical oxidation may be considered as a possible technique for destruction of azobenzene.*

**Key words:** wastewater treatment, azobenzene, electroreduction, electrooxidation, products of reduction and oxidation

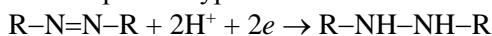
### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы очистки сточных вод различных производств, содержащих органические загрязнители, находят все большее

применение по причине их относительной простоты, «экологичности», отсутствия необходимости использования больших количеств реагентов [1, 2]. В частности, электрохимическая обработка была предложена для обезвреживания промышленных

стоков предприятий анилинокрасочной промышленности [3-6]. Однако следует отметить, что вопрос о продуктах электрохимических превращений азосоединений авторами [3-6] практически не затрагивался или обсуждался крайне бегло [3]. Отсутствие надежных данных о продуктах, образующихся в растворе при обработке сточных вод, не позволяет рекомендовать метод электродеструкции для их очистки, поскольку при электролизе в растворе могут накапливаться достаточно токсичные метаболиты [7]. Это заставляет проводить новые исследования, связанные с установлением химизма процессов, происходящих при электрохимическом окислении и восстановлении азосоединений.

Литературных данных, посвященных электрохимическому поведению азосоединений, относительно немного. Известно, что при электрохимическом восстановлении азосоединений в протонных средах, согласно литературным данным, происходит образование гидроазосоединений (или их протонированных форм) [8-11]. Эта реакция может быть выражена уравнением:



Сообщается [11, 12], что в дальнейшем возможен разрыв связи азот-азот с образованием аминов (солей аминов).

Возможны два пути электроокисления органических веществ. Во-первых, электрохимически активные вещества могут быть окислены по собственной электрохимической реакции. Однако гораздо чаще реализуется другой путь окислительной трансформации органических загрязнителей – химическое взаимодействие с активными формами кислорода, генерированными на аноде. В этом случае разрушение молекул азосоединений при электролизе происходит в результате их взаимодействия с активными радикальными частицами ( $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ), которые могут образоваться при анодной поляризации оксидов [4, 14-16], использовании реакции Фентона [17-19] и иногда даже в ходе двухэлектронного процесса восстановления кислорода на модифицированных электродах.

Основным продуктом непрямого электрохимического окисления могут быть различные хиноны (азохиноны) [21] и полифенолы [22]. В [3, 22] сообщается, что в процессе электролиза происходил разрыв  $-N=N-$  связей в молекуле азокрасителя. Однако в работе [3] с этой целью в раствор были введены хлорид-ионы, что создает опасность выделения токсичного хлора на аноде, а также может являться причиной образования токсичных хлорорганических соединений в сточных

водах, подвергнутых обработке. В то же время вопрос о продуктах непрямого окисления азосоединений в отсутствие хлорид-ионов остается на настоящий момент времени открытым.

Целью данной работы было получение новой информации об электрохимическом поведении азобензола в водных растворах, необходимой для оценки перспектив применения электрохимических методов для очистки сточных вод, содержащих азосоединения.

## МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для электрохимического окисления использовали насыщенный раствор азобензола (Merck, Germany) в 0,1 М растворе серной кислоты (ос.ч.), для приготовления растворов использовали бидистиллят. Согласно литературным данным [23], растворимость азобензола при 25 °C составляет приблизительно  $4,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Чистоту исходного препарата контролировали методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

Для получения данных об электрохимическом поведении азобензола были получены циклические вольтамперограммы в растворе, содержащем азобензол, а также в фоновом растворе серной кислоты. Исследования были проведены с помощью цифрового потенциостата IPC Pro MF на гладком Pt-электроде ( $S_{geom} = 1 \text{ см}^2$ , фактор шероховатости  $f \approx 3$ ). Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с, диапазон циклирования 0,05-1,10 В. В качестве электрода сравнения использовали обратимый водородный электрод в том же растворе, содержащем все компоненты, кроме азобензола. Кроме циклических вольтамперограмм в работе были получены квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые с относительно медленной скоростью развертки потенциала (2 мВ/с).

Электрохимическое окисление и восстановление азобензола проводили в ячейке с разделенными при помощи керамической диафрагмы ( $Al_2O_3$ ) катодным и анодным пространствами. Объем анолита составил 0,1 л. Электролиз проводили в гальваностатических условиях (0,8 А); температура раствора составляла  $25 \pm 3$  °C. Катодом и анодом служили Pt/Ti-электроды (платинированный титан) ( $S_{geom \text{ анода}} \approx 2 \text{ см}^2$ ).

Анализ продуктов окисления проводили с использованием tandemного гибридного масс-спектрометра QTrap 3200 AB Sciex (Канада), оснащенного двумя источниками ионизации – Turbo Spray™ (электрораспылительная ионизация) и

Heated Nebulizer<sup>TM</sup> (химическая ионизация при атмосферном давлении). Условия проведения анализа приведены в табл. 1. В процессе масс-спектрометрического анализа регистрировали положительные ионы, поскольку это более предпочтительно для азосоединений (азокрасителей), имеющих катионную и нейтральную природу [24]. Идентификацию продуктов превращения азобензола проводили по полученным масс-спектрам с учетом наиболее характерных реакций фрагментации азосоединений при проведении LC/MS–MS анализа [24].

**Таблица 1**  
Условия проведения анализа методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии

**Table 1.** The conditions of analysis by the method of liquid chromatomassspectoscopy (LC-MS)

Хроматографические условия	
Объем вводимой пробы	0,020 мл
Температура термостата колонки	25 °C
Скорость подачи элюента	0,4 мл/мин
Программа градиентного элюирования:	
Программа градиентного элюирования. Использовались смеси элюентов: – 0,5 % раствор муравьиной кислоты в воде (A) – ацетонитрил (B)	Время анализа, мин
	Содержание элюента B, об. %
	0-2 20
	2-31 Повышение содержания B от 20 до 100 по линейному закону
	31-35 100
	35-39 20
Тип колонки	Acclaim RSLC 3 мкм
Масс-спектрометрические условия	
Параметр	Описание
Полярность регистрируемых ионов	Положительные
Напряжение источника ионизации	+5,5 кВ
Температура источника ионизации	300 С
Давление газа-затвора	15 psi
Давление газа-распылителя	40 psi
Режим регистрации	Сканирование в диапазоне 100-1070 m/z (Высокое разрешение в варианте ионной ловушки)
Напряжение на фрагменторе	+50 В

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Электрохимическое поведение азобензола в кислых растворах на Pt-электроде

Введение азобензола в 0,5 М раствор серной кислоты существенно изменяло вид циклической вольтамперограммы (ЦВА) Pt/Pt-электрода (рис. 1, кр. 1 и 2). В «водородной» области потенциалов в растворе, содержащем азобензол, через электрод протекали катодные токи, которые были зафиксированы как на катодном, так и на анодном скане ЦВА. Поскольку электрохимическое восстановление азобензола с образованием анион-радикала азобензола протекает при существенно более отрицательных потенциалах катода [25], следует предположить протекание гетерогенной химической реакции между атомами водорода, адсорбированными на поверхности платины, и молекулами азобензола, что приводит к восстановлению азобензола и сопровождается обесцвечиванием раствора. В пользу такого предположения свидетельствовал тот факт, что на стеклоуглеродном электроде в этой области потенциалов не наблюдалось сколь-нибудь значимых катодных токов.

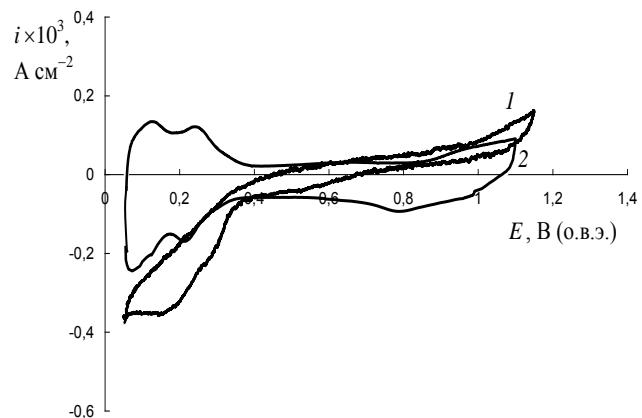


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) гладкого Pt-электрода ( $f \approx 3$ ). 1 – Насыщенный раствор азобензола в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$ ; 2 – фоновая кривая в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$   
Fig. 1. The cyclic voltammogram (CV) of smooth platinum electrode ( $f \approx 3$ ) in the saturated solution of azobenzene in 0.5 M  $H_2SO_4$  (1) and (2)- background curve in 0.5 M  $H_2SO_4$

В «двойнослоевой» области потенциалов Pt-электрода (0,35-0,8 В, анодный ход ЦВА) не наблюдалось существенных различий между фоновой кривой и зависимостью, полученной в растворе азобензола. Можно отметить лишь некоторое "сужение" циклической вольтамперограммы относительно оси потенциалов. По-видимому, оно было связано с адсорбцией молекул органического вещества на поверхности электрода, что привело к уменьшению емкости его двойного слоя.

В «кислородной» области потенциалов протекающие через электрод в растворе азобензола токи лишь немногого превышали токи, зафиксированные в фоновом растворе. Следовательно, можно сделать вывод, что электрохимическое окисление азобензола, по крайней мере в этой области потенциалов, протекало с низкой скоростью или отсутствовало вообще.

В области потенциалов выделения молекулярного кислорода ( $E = 1,23\text{-}1,8$  В) квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые в присутствии азобензола и в фоновом растворе совпадали. Однако при проведении электролиза наблюдалось постепенное исчезновение окраски анолита. По-видимому, оно происходило в результате взаимодействия между молекулами азобензола и активными формами кислорода, образующимися на аноде в ходе электролиза, что и приводило к окислению и деструкции молекул азобензола.

В пользу высказанного предположения свидетельствует тот факт, что при электролизе с ОРТА анодами исчезновения окраски раствора не происходило (или же оно было слишком медленным). По-видимому, при электролизе с ОРТА концентрация активных форм кислорода в растворе, достаточная для окисления молекул азобензола, не достигалась вследствие недостаточно положительного потенциала анода [6, 26].

В отличие от ОРТА на диоксидсвинцовых анодах при электролизе устанавливались даже более положительные потенциалы, чем на Pt/Ti [6], что приводило к выделению озона. В результате при электролизе с диоксидсвинцовыми анодами происходило более быстро, чем при применении Pt/Ti-электродов, обесцвечивание раствора.

Для дальнейших исследований были выбраны Pt/Ti-аноды, поскольку, с одной стороны, при их использовании происходило достаточно быстрое исчезновение окраски азобензола, но, с другой стороны, не происходило выделения озона, который в больших концентрациях токсичен. Вопрос о продуктах озонолиза азобензола является предметом отдельного исследования. В данной работе он не рассматривался.

#### *Электрохимическое восстановление азобензола. Идентификация продуктов*

Электрохимическая обработка приводила к относительно быстрому (~20 мин) обесцвечиванию католита. Хроматограмма полученного при этом раствора приведена на рис. 2. Совокупность хроматографических пиков, наблюдавшихся на малых временах удерживания, соответствовала соединениям, представленным в табл. 2. Электро-

восстановление азобензола протекало до дигидроазобензола (пик 1 на рис. 2), на масс-спектрах идентифицировалась его протонированная форма.

Следовательно, первоначальное восстановление азобензола происходило до дигидроазобензола, по-видимому, в результате взаимодействия его молекул с  $\text{H}_{\text{адс}}$ , образующимися на поверхности платинового электрода.

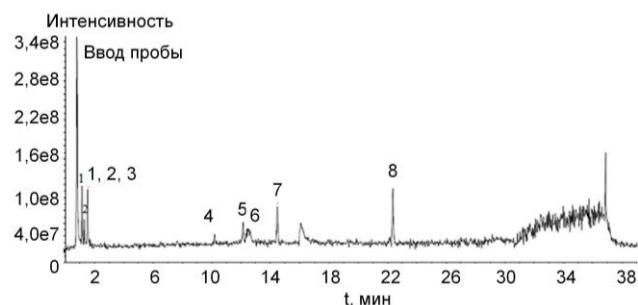


Рис. 2. Хроматограмма католита, полученного в результате электрохимического восстановления раствора азобензола на Pt/Ti-электроде. Расшифровка пиков, отмеченных цифрами, приведена в табл. 2

Fig. 2. The chromatogram of the solution in the cathode compartment of electrochemical cell after the electrochemical reduction of azobenzene on Pt/Ti electrode. The identification of peaks marked by numbers is given in Table 2

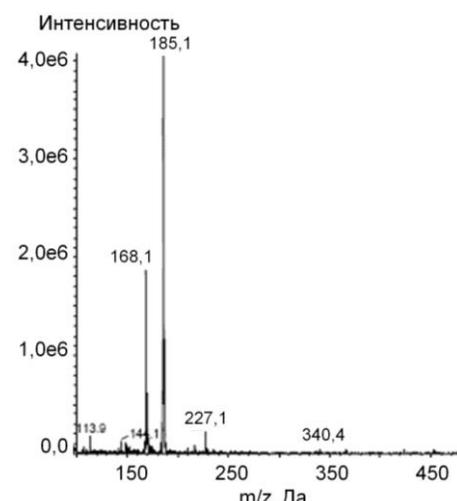


Рис. 3. Масс-спектр соединения, обнаруженного в католите. Время удерживания на хроматограмме 1,5 мин. Масс-спектр указывает, что соединение может быть идентифицировано как бензидин

Fig. 3. The mass-spectrum of the compound found in the cathode compartment of the cell. The retention time is 1.5 min. The mass-spectrum shows that this substance may be identified as benzidine

Кроме дигидроазобензола в продуктах восстановления были обнаружены изомерные бензидины (пики 2,3, рис. 2, рис. 3). Их образование явилось следствием бензидиновой перегруппировки, протекающей в кислых растворах. Сам факт образования бензидинов следует признать

крайне неблагоприятным с точки зрения обезвреживания сточных вод, содержащих азобензол, поскольку бензидины являются канцерогенными соединениями [27]. Уменьшить их количество можно было бы путем уменьшения кислотности раствора, однако это приводит к сильному снижению его электропроводности и, как следствие, затрудняет процесс электрохимического обезвреживания сточных вод. Кроме того, в нейтральных и щелочных растворах не происходило исчезновения окраски азобензола.

Кроме указанных продуктов восстановления азобензола в пробе были обнаружены остаточные количества азобензола (пик 4 рис. 2), а также ряд продуктов его восстановительной конденсации.

**Таблица 2**  
Продукты электрохимического восстановления азобензола

**Table 2. The products of azobenzene electrochemical reduction**

№ пика	t <sub>r</sub> , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,1	Дигидроазобензол (протонированная форма)	 Ион типа [M-H] <sup>+</sup>
2,3	1,1 1,5	Изомерные <i>o</i> - и <i>n</i> -бензидины (протонированные формы)	 Ионы типа [M-H] <sup>+</sup>
4	10,2	азобензол	 Ион типа M <sup>+</sup>
5,6,7,8	12,1 12,5 14,5 22,2	Продукты восстановительной конденсации азобензола	 Характеризуется большими молекулярными массами молекулярного пика. Ион типа [M-H] <sup>+</sup>

Возможность образования при электролизе бензидинов не позволяет рекомендовать электрохимическое восстановление для обработки сточных вод, содержащих азобензол.

#### Электрохимическое окисление азобензола. Идентификация продуктов

Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления азобензола на платиновом электроде, приведена на рис. 4. Идентифицированные продукты электроокисле-

ния перечислены в табл. 3. Пик 1 (рис. 4), обладавший относительно небольшой интенсивностью, соответствовал нитробензолу. Очевидно, что образование C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> было вызвано окислительной деструкцией связи азот-азот.

Несмотря на то, что согласно литературным данным, на первой стадии окисления азобензола образуется азоксибензол, этого соединения в анолите обнаружено не было. По-видимому, образуясь в процессе электрохимического окисления, он быстро окисляется дальше, и поэтому не накапливается в анолите и не фиксируется в образце, подвергнутом анализу.

**Таблица 3**  
Продукты электрохимического окисления азобензола  
**Table 3. The products of azobenzene electrochemical oxidation**

№ пика	t <sub>r</sub> , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,3	Нитробензол	
4	10,2	Азобензол	 Ион типа M <sup>+</sup>
3	16,1	Полифенол	Фрагмент массы 153, соответствует -[C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> -N=N] <sup>+</sup> . Конкретная молекулярная структура соединения пока не установлена.

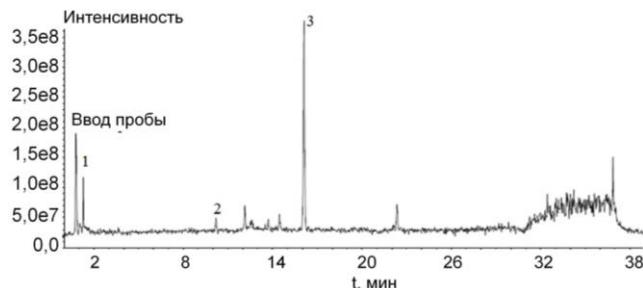


Рис. 4. Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления раствора азобензола на Pt/Ti-электроде. Расшифровка пиков, отмеченных цифрами, приведена в табл. 3

Fig. 4. The chromatogram of the solution in the anode compartment of electrochemical cell after the electrochemical reduction of azobenzene on Pt/Ti electrode. The identification of peaks marked by numbers is given in Table 3

Основной пик продуктов окисления азобензола был зафиксирован при времени удерживания 16,1 мин. При интерпретации масс-спектра мы исходили из предположения, что дальнейшее электрохимическое окисление азобензола приводит к образованию полифенолов. Действительно,

фрагмент массы 153, уверенно фиксирующийся на масс-спектрах, соответствовал фрагменту  $[C_6H_2(OH)_3-N=N]^+$ . Поскольку при разрушении молекул азосоединения в результате протекания реакций фрагментации, часто происходит разрыв связи углерод-азот рядом с азогруппой, появление такого осколка не является неожиданным. Анализ самого масс-спектра позволяет с большой долей вероятности отнести это соединение к полифенолам. Сказанное справедливо и для ряда миорных пиков, зафиксированных при близких временах удерживания (рис. 4). Хиноны в аноните обнаружены не были.

Образование полифенолов как основных продуктов окисления можно считать приемлемым с точки зрения экологии. Поэтому электрохимическое окисление сточных вод, содержащих азобензол, в принципе, возможно.

#### ВЫВОДЫ

Присутствие азобензола в растворе серной кислоты существенно влияет на циклические вольтамперограммы Pt-электрода. В "водородной" области потенциалов протекает восстановление

молекул азобензола адсорбированными поверхностью платины атомами водорода. Влияние азобензола на «кислородную» область циклической вольтамперограммы минимально. Анализ стационарных поляризационных кривых приводит к предположению о том, что обесцвечивание раствора азобензола происходит в результате взаимодействия его молекул с активными формами кислорода, образующимися на аноде при электролизе.

Электрохимическое восстановление на Pt-электродах нельзя рекомендовать для обработки кислых растворов, содержащих азобензол, поскольку оно приводит к образованию токсичныхベンзидинов. Переход к нейтральным и щелочным растворам невозможен, поскольку в этих условиях не происходит исчезновения окраски азосоединения.

Электрохимическое окисление растворов, содержащих азобензол, приводит к их обесцвечиванию. Основными продуктами электрохимического окисления, по-видимому, являются различные полифенолы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cominellis Ch., Chen G. *Electrochemistry for the Environment*. Springer Science+Business Media. LLC. 2010. 561 p.
2. Sequeira C.A.C. *Environmental Oriented Electrochemistry*. Elsevier Science B.V. 1994. 718 p.
3. Kariyappanavar P., Jogtappa N., Nayaka Y.A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. *J. Hazar Mater.* 2011. V. 190. N 1–3. P. 952–961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.032.
4. Jović M., Stanković D., Manojlović D., Andelković I., Milić A., Dojčinović B., Roglić G. Study of electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. N 1. P. 168 – 183.
5. Zakaria K., Christensen P.A. The use of Ni/Sb–SnO<sub>2</sub>-based membrane electrode assemble for electrochemical generation of ozone and decolourisation of Reactive Blue 50 dye solutions. *Electrochim. Acta*. 2014. V. 135. P. 11–18. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.013.
6. Кузнецов В.В., Михеева Е.Н., Ляшенко С.Е., Колесников А.В. Электрохимическое окисление сточных вод анилинокрасочной промышленности на примере удаления из них красителя оранжевого 2Ж. *Вода. Химия и экология*. 2013. Вып. 3. С. 33–36.
7. Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A. Degradation of azo-dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 2003. V. 1. N 1. P. 38–44. DOI: 10.1007/s10311-002-0017-0.
8. Lund H., Hammerich O. *Organic Electrochemistry*. Fourth Edition. Marcel Dekker, Inc. 2001. 1347 p.

#### REFERENCES

1. Cominellis Ch., Chen G. *Electrochemistry for the Environment*. Ed. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 561 p.
2. Sequeira C.A.C. *Environmental Oriented Electrochemistry*. Elsevier Science B.V. 1994. 718 p.
3. Kariyappanavar P., Jogtappa N., Nayaka Y.A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. *J. Hazar Mater.* 2011. V. 190. N 1–3. P. 952–961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.032.
4. Jović M., Stanković D., Manojlović D., Andelković I., Milić A., Dojčinović B., Roglić G. Study of electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. N 1. P. 168 – 183.
5. Zakaria K., Christensen P.A. The use of Ni/Sb–SnO<sub>2</sub>-based membrane electrode assemble for electrochemical generation of ozone and decolourisation of Reactive Blue 50 dye solutions. *Electrochim. Acta*. 2014. V. 135. P. 11–18. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.013.
6. Kuznetsov V.V., Mikheeva E.N., Lyashenko S.E., Kolesnikov A.V. The electrooxidation of wastewater of dyes industry on pattern of Orange 2G dye removal. *Voda. Khimiya i ekologiya*. 2013. V. 3. P. 33–36 (in Russian).
7. Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A. Degradation of azo-dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 2003. V. 1. N 1. P. 38–44. DOI: 10.1007/s10311-002-0017-0.
8. Lund H., Hammerich O. *Organic Electrochemistry*. Fourth Edition. Marcel Dekker, Inc. 2001. 1347 p.

9. Yu H.-Zh., Wang Y.-Q., Cheng J.-Zn, Zhao J.-W., Cai Sh.-M., Inokuchi H., Fujishima A., Liu Zh.-F. Electrochemical behaviour of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*. 1996. V. 12. N 11. P. 2843–2848. DOI: 10.1021/la950632c.
10. Komorsky-Lovric S., Lovric M. Measurements of red-ox kinetics of adsorbed azobenzene by a “quasireversible maximum” in square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. N 11. P. 1781–1785. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00097-X.
11. Wang A., Qu J., Liu H., Ge J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*. 2004. V. 55. N 9. P. 1189–1196. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.024.
12. Liu R.-H., Li W.-W., Sheng G.-P., Tong Zh.-H., Lam M. H.-W., Yu H.-Q. Self-driven bioelectrochemical mineralization of azobenzene by coupling cathodic reduction with anodic intermediate oxidation. *Electrochim. Acta*. 2015. V. 154. P. 294–299. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.063.
13. Martinez-Huitte C. A., Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. N 12. P. 1324–1340. DOI: 10.1039/B517632H.
14. Simond O., Schaller V., Comminellis Ch. Theoretical model of anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. N 13-14. P. 2009–2012. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)85475-8.
15. Scialdone O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surfaces. *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. N 26. P. 6140–6147. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.066.
16. Кузнецов В.В., Кладити С.Ю., Капустин Е.С., Колесников В.А. Анодная электрокристаллизация оксидов таллия и свинца, модифицированных соединениями молибдена(VI). *Теор. основы хим. технолог.* 2015. Т. 49. Вып. 3. С. 253–260. DOI: 10.1134/S0040579515030070.
17. Oturan M.A., Sires I., Oturan N., Perocheau S., Laborde J.-L., Trevin S. Sonoelectro-Fenton process: A novel hydride technique for destruction of organic pollutants in water. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 624. N 1-2. P. 329–332. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.08.005.
18. Stergiopoulos D., Dermentzis K., Giannakoudakis P., Sotiropoulos S. Electrochemical decolorization and removal of Indigo Carmine textile dye from wastewater. *Global NEST Journal*. 2014. V. 16. N 3. P. 499–506.
19. Almomani F., Baranova E.A. Kinetic study of Electro-Fenton oxidation of azo-dyes on boron-doped diamond electrode. *Environ. Technol.* 2013. V. 34. N 11. P. 1473–1479. DOI: 10.1080/09593330.2012.758644.
20. Yue L., Guo J., Yang J., Lian J., Luo X., Wang X., Wang K., Wang L. Studies of electrochemical oxidation of Acid Orange II wastewater with cathodes modified by quinones. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 3. P. 752–758. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.003.
21. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия. 1968. 592 с.
9. Yu H.-Zh., Wang Y.-Q., Cheng J.-Zn, Zhao J.-W., Cai Sh.-M., Inokuchi H., Fujishima A., Liu Zh.-F. Electrochemical behaviour of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*. 1996. V. 12. N 11. P. 2843–2848. DOI: 10.1021/la950632c.
10. Komorsky-Lovric S., Lovric M. Measurements of red-ox kinetics of adsorbed azobenzene by a “quasireversible maximum” in square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. N 11. P. 1781–1785. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00097-X.
11. Wang A., Qu J., Liu H., Ge J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*. 2004. V. 55. N 9. P. 1189–1196. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.024.
12. Liu R.-H., Li W.-W., Sheng G.-P., Tong Zh.-H., Lam M. H.-W., Yu H.-Q. Self-driven bioelectrochemical mineralization of azobenzene by coupling cathodic reduction with anodic intermediate oxidation. *Electrochim. Acta*. 2015. V. 154. P. 294–299. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.063.
13. Martinez-Huitte C. A., Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. N 12. P. 1324–1340. DOI: 10.1039/B517632H.
14. Simond O., Schaller V., Comminellis Ch. Theoretical model of anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. N 13-14. P. 2009–2012. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)85475-8.
15. Scialdone O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surfaces. *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. N 26. P. 6140–6147. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.066.
16. Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu., Kapustin E.S., Kolesnikov V.A. Anodic crystallization of thallium and lead oxides modified by Mo(VI) species. *Teor. Osnovy Khim. Tekhnol.* 2015. V. 49. N 3. P. 239–245. DOI: 10.1134/S0040579515030070 (in Russian).
17. Oturan M.A., Sires I., Oturan N., Perocheau S., Laborde J.-L., Trevin S. Sonoelectro-Fenton process: A novel hydride technique for destruction of organic pollutants in water. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 624. N 1-2. P. 329–332. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.08.005.
18. Stergiopoulos D., Dermentzis K., Giannakoudakis P., Sotiropoulos S. Electrochemical decolorization and removal of Indigo Carmine textile dye from wastewater. *Global NEST Journal*. 2014. V. 16. N 3. P. 499–506.
19. Almomani F., Baranova E.A. Kinetic study of Electro-Fenton oxidation of azo-dyes on boron-doped diamond electrode. *Environ. Technol.* 2013. V. 34. N 11. P. 1473–1479. DOI: 10.1080/09593330.2012.758644.
20. Yue L., Guo J., Yang J., Lian J., Luo X., Wang X., Wang K., Wang L. Studies of electrochemical oxidation of Acid Orange II wastewater with cathodes modified by quinones. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 3. P. 752–758. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.003.
21. Tomilov A.P., Mairanovskiy S.G., Fioshin M.Ya., Smirnov V.A. Electrochemistry of organic compounds. L.: Khimya. 1968. 592 c.

22. Ramirez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra R., Garcia-Segura S., Brillas E., Peralta-Hernández J.M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 2. P. 571–579. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.010.
23. Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ. Справочник по химии. Хабаровск. 2013. С. 15. (требуемое данное), 1016 с.
24. Holcapek M., Volna K., Vanerkova D. Effect of functional groups on fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 75. N 1. P. 156–165. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.040.
25. Sadler J.L., Bard A.J. The electrochemical reduction of azo compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. N 8. P. 1979–1989. DOI: 10.1021/ja01010a010.
26. Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu. Filatova E.A., Kolesnikov A.V. Electrochemical behavior of manganese and molybdenum anodes in chloride and sulfate-containing solutions. *Mendeleev Communications* 2014. V. 24. N 6. P. 365–367. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.019.
27. Toxicological Profile for Benzidine. U.S. Department of Health and Human Services. 2001.
22. Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra R., Garcia-Segura S., Brillas E., Peralta-Hernández J.M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 2. P. 571–579. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.010.
23. Kiper R.A. Physico-chemical properties of substances. Handbook on Chemistry. Khabarovsk. 2013. 1016 p. (in Russian).
24. Holcapek M., Volna K., Vanerkova D. Effect of functional groups on fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 75. N 1. P. 156–165. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.040.
25. Sadler J.L., Bard A.J. The electrochemical reduction of azo compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. N 8. P. 1979–1989. DOI: 10.1021/ja01010a010.
26. Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu. Filatova E.A., Kolesnikov A.V. Electrochemical behavior of manganese and molybdenum anodes in chloride and sulfate-containing solutions. *Mendeleev Communications* 2014. V. 24. N 6. P. 365–367. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.019.
27. Toxicological Profile for Benzidine. U.S. Department of Health and Human Services. 2001.

Поступила в редакцию 27.06.2016  
Принята к опубликованию 31.10.2016

Received 27.06.2016  
Accepted 31.10.2016

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

**Шукуров А.Л., Манукян А.С., Шутов Д.А., Рыбкин В.В.**

Физико-химические свойства плазмы разряда постоянного тока с жидким катодом ..... 4

### ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

**Диен Тхи Тху Хыонг, Фам Тхи Тху Хен, Ле Минь Кам, Нгуен Тхи Тху Ха, Нгуен Нгок Ха**

Теоретическое исследование реакции гидрогенизации монооксида углерода в метанол на поверхности Со (111) ..... 17

**Шефер Л., Ищенко А.А., Жабанов Ю.А., Отлётов А.А., Гиричев Г.В.**

Динамика фотодиссоциации неупорядоченных молекулярных ансамблей по данным метода дифракции электронов с временным разрешением ..... 22

**Лутовац М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.**

Влияние металла в структуре порфирина на кинетику электрополимеризации и морфологию пленок на основе гидроксифенилпорфирина ..... 32

**Иванов Е.В., Краснов А.В., Петровская С.Г.**

Некоторые термодинамические характеристики «тиомебикара» (2,4,6,8-тетраметилдитиогликольурила) ..... 40

**Жучко Е.С., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Петухова К.А., Волкова А.В., Ильин А.П.**

Твердофазный синтез феррита кальция со структурой браунмиллерита ..... 45

**Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю.**

Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия ..... 49

**Горбунова А.В., Муковоз П.П., Козьминых В.О., Слепухин П.А.**

Синтез и строение региоизомерных 3(4)-гидрокси-2(5)-оксоилиденпирролинов ..... 57

**Опра Д.П., Гнеденков С.В., Лапташ Н.М., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л.**

Оксифторид молибдена – материал положительного электрода Li-ионного аккумулятора ..... 63

**Овчинников Г.А., Горских В.А., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.**

Кинетика адсорбции формальдегида из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты ..... 71

**Ибрагимова М.Д., Велиева Ф.М., Пашаева З.Н., Юсифзаде Ф.Ю., Абдуллаева Ф.М., Нагиев В.А.**

Некоторые кинетические параметры процесса радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в ионной жидкости ..... 75

**Рогачева С.М., Волкова Е.В., Страшко А.В., Сиротина А.В., Шиповская А.Б., Губина Т.И.**

Получение мембран из диацетата целлюлозы для твердофазной флуоресценции полициклических ароматических углеводородов ..... 80

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**  
(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

**Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Пугачев Е.С.**

Синтез и термоэлектрические свойства материалов на основе слоистых кобальтитов висмута  
и кальция ..... 87

**Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Tannous K.**

Марковская модель периодической сушки частиц в коническом псевдоожженном слое ..... 93

**Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю., Хибиев Х.С.**

Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона ..... 100

**Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Юрловская М.А.**

Оценка эффективности газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа ..... 107

**Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Сидорина А.М.**

Разработка метода искусственного старения масел в условиях, максимально приближенных  
к реальным условиям эксплуатации в станах горячего и холодного проката ..... 112

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Филатова Е.А., Пирогов А.В.**

Электрохимическая очистка сточных вод, содержащих азобензол ..... 118

## C O N T E N T S

## R E V I E W S

**Choukourov A., Manukyan A.S., Shutov D.A., Rybkin V.V.**

Physico-chemical properties of dc current discharge plasma with liquid cathode ..... 4

## C H E M I S T R Y

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)**Dien Thi Thu Huong, Pham Thi Thu Hien, Le Minh Cam, Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha**

Theoretical study on hydrogenation of carbon monoxide to methanol on Co (111) surface..... 17

**Schafer L., Ischenko A.A., Zhabanov Yu.A., Otyotov A.A., Girichev G.V.**

Photodissociation dynamics of randomly oriented molecular ensembles by time-resolved electron diffraction ..... 22

**Lutovac M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I.**

Metal influence in porphyrine structure on kinetic of electrodeposition and morphology of hydroxyphenyl-porphyrins based films..... 32

**Ivanov E.V., Krasnov A.V., Petrovskaya S.G.**

Some thermodynamic characteristics of «thiomobicar» (2,4,6,8-tetramethyldithioglycoluril) ..... 40

**Zhuchko E.S., Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Petukhova K.A., Volkova A.V., Ilyin A.P.**

Solid-phase synthesis of calcium ferrite with brownmillerite structure ..... 45

**Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu.**

Influence of molecular structure of high octane gasoline components and fuel antioxidant additives on efficiency of their action ..... 49

**Gorbunova A.V., Mukovoz P.P., Kozminikh V.O., Slepukhin P.A.**

Synthesis and structure of regiosomeric 3(4)-hydroxy-2(5)-oxoylidene pyrrolines ..... 57

**Opra D.P., Gnedenkov S.V., Laptash N.M., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L.**

Molybdenum oxyfluoride as material of positive-electrode for Li-ion battery ..... 63

**Ovchinnikov G.A., Gorskih V.A., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F.**

Kinetics of formaldehyde adsorption from aqueous solutions with synthetic zeolites in presence of phosphoric acid ..... 71

**Ibragimova M.D., Velieva F.M., Pashaeva Z.N., Yusifzade F.Yu., Abdullaeva F.M., Nagiev V.A.**

Some kinetic parameters of process of radical polymerization of butyl ester of methacrylic acid in ion liquid ..... 75

**Rogacheva S.M., Volkova E.V., Strashko A.V., Sirotnina A.V., Shipovskaya A.B., Gubina T.I.**

Preparation of cellulose diacetate membranes for solid-state fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons ..... 80

CHEMICAL TECHNOLOGY  
(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

**Krasutskaya N.S., Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Puhachou E.S.**

Synthesis and thermoelectric properties of materials based on layered bismuth and calcium cobaltites.....87

**Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Tannous K.**

Markov chain model of particulate solids batch drying in a conical fluidized bed .....93

**Akhmedov M.A., Khidirov Sh.Sh., Kaparova M.Yu., Khibiev Kh.S.**

Electrochemical synthesis of methanesulfonic acid from aqueous solutions of dimethyl sulfone .....100

**Leontiev V.K., Korabileva O.N., Yurovskaya M.A.**

Evaluation of efficiency of gas-liquid apparatus with ejection gas dispersion.....107

**Tonkonogov B.P., Bagdasarov L.N., Sidorina A.M.**

Method development of artificial lubricants aging for conditions maximal close to real conditions  
of operation of hot and cold rolling mills .....112

ECOLOGICAL PROBLEMS  
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

**Kuznetsov V.V., Efremova E.N., Filatova E.A., Pirogov A.V.**

Electrochemical purification of wastewaters containing azobenzene .....118

## 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 300 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, полной 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/capplus/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: **Мартынов 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. 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: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаться 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 рисунков 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](http://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., следя 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/capplus/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. Indention 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 be 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](http://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**