



ЖУРНАЛ  
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

# ХИМИЯ

---

JOURNAL  
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

# CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.  
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.  
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

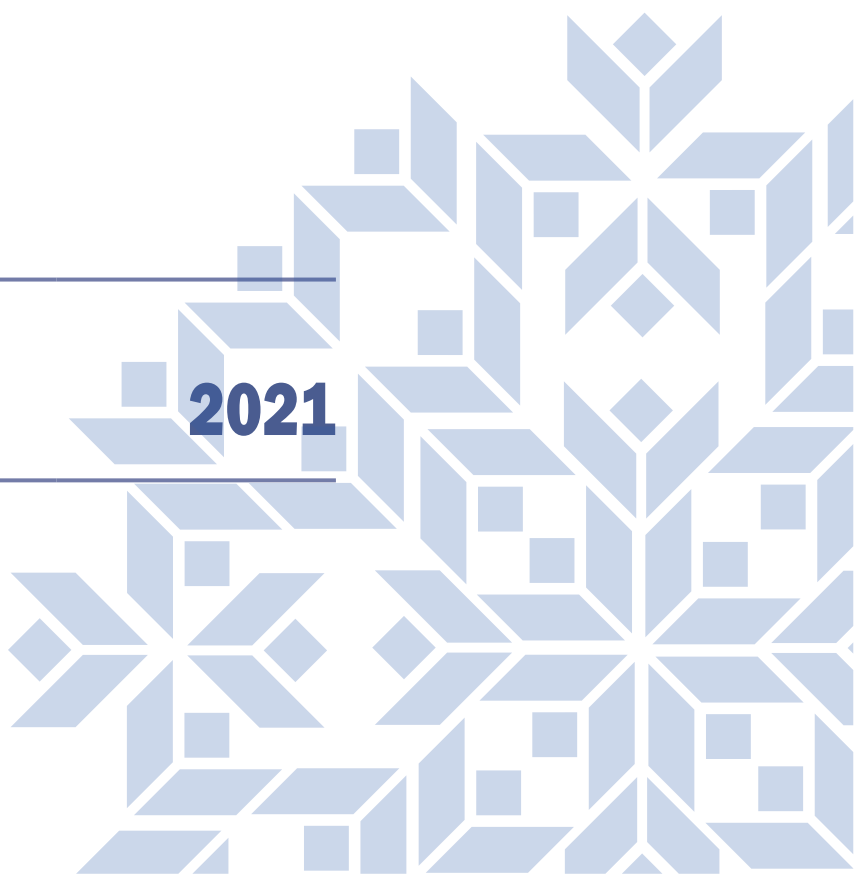
---

# 2

---

**2021**

МИНСК  
БГУ



## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**Главный редактор** **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; главный научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.  
E-mail: ivashkevich@bsu.by

**Ответственный секретарь** **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.  
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Агабеков В. Е.** Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Бильдюкевич А. В.** Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Гапоник Н.** Дрезденский технический университет, Дрезден, Германия.
- Кокотей В.** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина.
- Кокорин А.** Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
- Кулак А. И.** Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Левчик С.** Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл продактс», Крев-Кёр, США.
- Пармон В.** Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
- Рогач А.** Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.
- Свиридов Д. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

## EDITORIAL BOARD

**Editor-in-chief** **IVASHKEVICH O. A.**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); chief researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
E-mail: ivashkevich@bsu.by

**Executive secretary** **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Agabekov V. E.** Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bildyukevich A. V.** Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Gaponik N.** Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.
- Kokorin A.** Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
- Kokozay V.** Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine.
- Kulak A. I.** Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Levchik S.** Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
- Parmon V.** Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
- Rogach A.** City University of Hong Kong, Hong Kong, China.
- Sviridov D. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.

УДК 548.736+547.796.1+547.898

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С 5-(4-ПИРИДИЛ)ТЕТРАЗОЛАТОМ В КАЧЕСТВЕ СОЛИГАНДА

С. В. ВОЙТЕХОВИЧ<sup>1)</sup>, Б. КЕРСТИНГ<sup>2)</sup>, О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт неорганической химии Лейпцигского университета,  
ул. Йоханнисаллее, 29, D-04103, г. Лейпциг, Германия

Биядерный комплекс никеля(II)  $[\text{Ni}_2\text{L}^m\text{ClO}_4]^+$ , где  $\text{L}^m$  представляет собой 24-членный макроциклический гексааза-дитиофенолятный лиганд, при реакции с 5-(4-пиридил)тетразолом ( $\text{PyrCN}_4\text{H}$ ) образует биядерный комплекс  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{PyrCN}_4)]^+$ . Новый комплекс был выделен в виде солей перхлората или тетрафенилбората и охарактеризован на основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структура  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeCN}$  определялась с помощью рентгеноструктурного анализа на монокристалле, который показал, что тетразолат проявляет N2,N3-мостиковую координацию, генерируя диоктаэдрическое ядро  $\text{N}_3\text{Ni}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-N}_4\text{CPyr})\text{NiN}_3$ .

### Образец цитирования:

Войтехович СВ, Керстинг Б, Ивашкевич ОА. Синтез и строение макроциклического биядерного комплекса никеля(II) с 5-(4-пиридил)тетразолатом в качестве солиганда. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2021;2:3–10 (на англ.).

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-3-10>

### For citation:

Voitekhovich SV, Kersting B, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of macrocyclic dinickel(II) complex with 5-(4-pyridyl)tetrazolate as coligand. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2021;2:3–10.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-3-10>

### Авторы:

**Сергей Владимирович Войтехович** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Бертольд Керстинг** – профессор.

**Олег Анатольевич Ивашкевич** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

### Authors:

**Sergei V. Voitekhovich**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

[azole@tut.by](mailto:azole@tut.by)

<https://orcid.org/0000-0002-7015-5062>

**Berthold Kersting**, professor.

[b.kersting@uni-leipzig.de](mailto:b.kersting@uni-leipzig.de)

<https://orcid.org/0000-0001-5386-2809>

**Oleg A. Ivashkevich**, academician of National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

[ivashkevicho@bsu.by](mailto:ivashkevicho@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>



**Ключевые слова:** макроциклические лиганды; никелевые комплексы; тетразолаты; рентгеноструктурный анализ.

**Благодарность.** Исследования проводились в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (проект 2.1.01.01).

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF MACROCYCLIC DINICKEL(II) COMPLEX WITH 5-(4-PYRIDYL)TETRAZOLATE AS COLIGAND

S. V. VOITEKHOVICH<sup>a</sup>, B. KERSTING<sup>b</sup>, O. A. IVASHKEVICH<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Institute of Inorganic Chemistry, University of Leipzig,  
29 Johannisallee, Leipzig D-04103, Germany

Corresponding author: S. V. Voitekhovich (azole@tut.by)

The dinuclear nickel(II) complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^m\text{ClO}_4]^+$ , where  $\text{L}^m$  represents a 24-membered macrocyclic hexaaza-dithiophenolate ligand, reacts with 5-(4-pyridyl)tetrazole ( $\text{PyrCN}_4\text{H}$ ) to give the dinuclear complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{PyrCN}_4)]^+$ . The new complex was both isolated as perchlorate or tetraphenylborate salts and characterised by elemental analysis and IR spectroscopy. The structure of  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeCN}$  was determined by single crystal X-ray diffraction, showing that tetrazolate units are in a N2,N3-bridging mode to generate dioctahedral  $\text{N}_3\text{Ni}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-N}_4\text{CPyr})\text{NiN}_3$  core.

**Keywords:** macrocyclic ligands; nickel complexes; tetrazolates; X-ray diffraction analysis.

**Acknowledgements.** The research was carried out within the framework of the state program for scientific research of the Republic of Belarus «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (project 2.1.01.01).

### Introduction

Binuclear complexes with Robson-type ligands [1; 2] have diverse coordination chemistry, since their metal centers, rigidly bound in the cavity of the chelating macrocycle, are available for coordination with a wide range of coligands. Due to the close proximity of metal cations, they represent a good model for testing the possibility of bridging coordination of ambident ligands. Moreover, such complexes are useful objects for studies of the mechanism of magnetic exchange interactions in binuclear systems and predicting molecular magnetism caused by the interaction of magnetic centers through bridging ligands.

24-Membered hexaaza-dithiophenolate macrocycle  $\text{H}_2\text{L}^m$  is one of representative Robson-type ligands (fig. 1). Till now range of its binuclear complexes  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{L}^c)]\text{X}$  were synthesised and characterised. These include complexes with simple inorganic anions, various carboxylates and thiolates as coligands  $\text{L}^c$  [2].

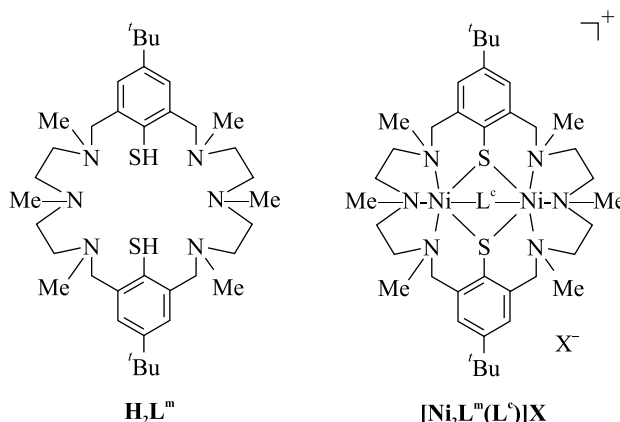


Fig. 1. Structure of Robson-type ligand  $\text{H}_2\text{L}^m$  and its complexes  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{L}^c)]\text{X}$ :  
X – anion,  $\text{L}^c$  – coligands

Among azoles, attractive as N,N'-bridging coligands, only pyrazole derivatives were explored before our joint research [3; 4]. Previously, we found that tetrazole and its 5-R-substituted derivatives  $\text{RCN}_4\text{H}$ , where  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ , react readily with complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}\text{Cl}]^+$  or  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}\text{ClO}_4]^+$  to give  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{RCN}_4)]^+$  ones [5] (fig. 2). Under same conditions bistetrazoles  $\text{HN}_4\text{C}-\text{X}-\text{CN}_4\text{H}$ , where  $\text{X} = 1,3-\text{C}_6\text{H}_4, 1,4-\text{C}_6\text{H}_4, \text{NH}$ , give the tetranuclear complexes  $[(\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}})_2(\text{N}_4\text{C}-\text{X}-\text{CN}_4)]^{2+}$  [6; 7]. X-ray crystallography of these complexes isolated as  $\text{BPh}_4$  salts, showed that tetrazolate ligands bind to the  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}]^{2+}$  fragment as bidentate bridges through their two endocyclic nitrogen atoms N2 and N3. Bistetrazolates join two dinuclear  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}]^{2+}$  fragments through the same nitrogen atoms.

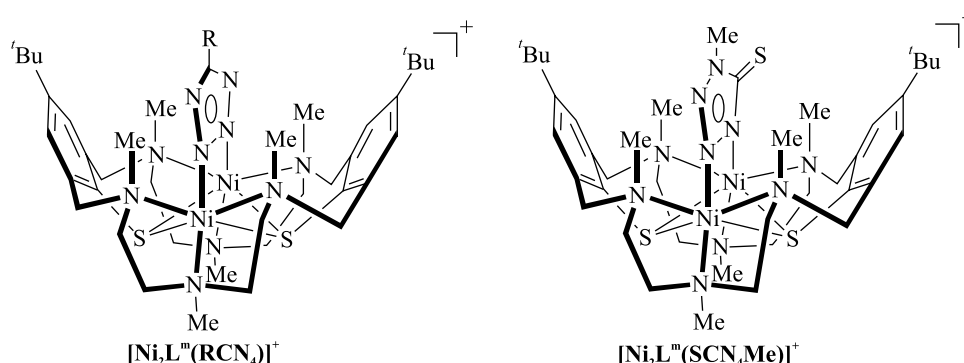


Fig. 2. Complexes of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}]^{2+}$  with tetrazole derivatives

1-Methyltetrazole-5-thiole ( $\text{HSCN}_4\text{Me}$ ) reacts with  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}\text{ClO}_4]^+$  to give complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{SCN}_4\text{Me})]\text{BPh}_4$  with N3,N4-bridging mode of tetrazole-5-thiolate coligand [8] (see fig. 2). Here we describe the synthesis and characterisation of novel dinickel macrocyclic hexaaza-dithiophenolate complex bearing another functionally substituted tetrazolate coligand, 5-(4-pyridyl)tetrazolate. It should be noted that coordination chemistry of this ligand is poorly explored. Only several Cu(I) [9], Cu(II) [10–14], Cd(II) [15–18], Mn(II) [17], Ni(II) [19], Zn(II) [9; 20–23], Pb(II) [24], Co(II) [25] complexes with coordinated 5-(4-pyridyl)tetrazolate were structurally characterised till now.

## Materials and methods

All reactions were carried out under inert atmosphere. The complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  was prepared according to the literature procedure [26; 27]. 5-(4-Pyridyl)tetrazole have been prepared by the cycloaddition of sodium azide to 4-cyanopyridine [28]. All other starting materials were commercially obtained and used without further purification. IR spectra were recorded on a Bruker Vector 27 FT-IR spectrometer (USA) using KBr pellets. Elemental analyses were performed with a Vario EL elemental analyser (Elementar, USA). ESI mass spectra were recorded with a 7 Tesla Apex II instrument (Bruker Daltonics, USA).

**Synthesis of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{ClO}_4$ .** Triethylamine (22 mg, 0.22 mmol) was added to a solution of 5-(4-pyridyl)tetrazole (18.4 mg, 0.125 mmol) in methanol (20 mL). Complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  (110 mg, 0.113 mmol) was added and the resulting green solution stirred for 20 h. A solution of  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (321 mg, 2.00 mmol) in methanol (5 mL) was then added to the green solution. After further stirring for 1 h, the green precipitate was filtered off, washed with cold ethanol, and dried in air. The yield of complex was 90 mg (77 %). Complex was characterised by elemental analyses and IR spectroscopy.

**Elemental analysis for  $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{ClN}_{11}\text{Ni}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (1029.33):** C 51.21, H 6.64, N 14.93 %; found C 51.39, H 6.74, N 15.10 %;

**IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ :** 3431 (strong (s)), 2961 (s), 2866 (s), 2029 (weak (w)), 1639 (medium (m)), 1610 (m), 1559 (w), 1490 (m), 1461 (s), 1426 (m), 1397 (w), 1364 (m), 1310 (w), 1265 (w), 1238 (w), 1204 (m), 1149 (m), 1090 (s,  $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$ ), 1058 (s), 1040 (s), 1021 (w), 998 (w), 930 (w), 916 (m), 881 (w), 829 (m), 809 (w), 754 (w), 701 (w), 626 (m,  $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$ ), 566 (w), 536 (w), 489 (w), 418 (w).

**Synthesis of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4$ .** A solution of  $\text{NaBPh}_4$  (171 mg, 0.5 mmol) in methanol (5 mL) was added to a solution of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{ClO}_4$  (52 mg, 0.05 mmol) in methanol (25 mL) and stirred for 1 h at ambient temperature. The green solid was filtered, washed with ethanol and dried in air. The yield of complex was 55 mg (88 %). Complex was characterised by elemental analyses and IR spectroscopy.

**Elemental analysis for  $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{BN}_{11}\text{Ni}_2\text{S}_2$  (1251.85):** C 65.24, H 7.09, N 12.31 %; found C 65.89, H 7.46, N 12.10 %;

**IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ :** 3434 (s), 3056 (m), 3034 (m), 2999 (m), 2965 (s), 2863 (s), 1938 (w), 1611 (m), 1580 (m), 1560 (w), 1480 (s), 1464 (s), 1423 (m), 1394 (w), 1362 (m), 1311 (w), 1290 (w), 1264 (m), 1235 (m), 1201 (w),



1153 (w), 1132 (w), 1124 (w), 1108 (w), 1074 (s), 1056 (s), 1040 (s), 991 (w), 981 (w), 931 (m), 913 (w), 881 (m), 836 (w), 825 (m), 817 (m), 807 (w), 751 (m), 733 (s,  $\nu(\text{BPh}_4^-)$ ), 703 (s,  $\nu(\text{BPh}_4^-)$ ), 667 (w), 632 (m), 611 (m), 565 (w), 537 (w), 471 (w), 418 (w).

**Crystal structure determination.** Data collection was performed at 180(2) K on a STOE IPDS-2T image plate diffractometer (Germany) equipped with a sealed Mo X-ray tube and a graphite monochromator crystal ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data reduction and numerical absorption correction were done with *STOE X-Area* software (X-Area version 1.70). The structure was solved by direct methods using *SHELXS-2104* [29] and refined with *SHELXL-2018* [30] and *OLEX2* [31]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were included on idealised positions applying the riding model. One *tert*-butyl group was found to be disordered over two sites. A split atom model was applied to account for this disorder to give site occupancy factors of 0.75/0.25. Selected crystallographic data are summarised in table 1.

Table 1

Crystallographic data for  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeCN}$

| Formula                                 | $\text{C}_{70}\text{H}_{89}\text{BN}_{12}\text{Ni}_2\text{S}_2$ |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $M_r$                                   | 1290.88                                                         |
| Crystal system                          | Monoclinic                                                      |
| Space group                             | $P2_1/n$                                                        |
| $a, \text{\AA}$                         | 20.643(6)                                                       |
| $b, \text{\AA}$                         | 14.920(3)                                                       |
| $c, \text{\AA}$                         | 22.098(7)                                                       |
| $\alpha, \text{deg}$                    | 90                                                              |
| $\beta, \text{deg}$                     | 96.97(2)                                                        |
| $\gamma, \text{deg}$                    | 90                                                              |
| $V, \text{\AA}^3$                       | 6756(3)                                                         |
| $Z$                                     | 4                                                               |
| $d_{\text{calcd}}, \text{g/cm}^3$       | 1.269                                                           |
| Crystal size, mm                        | $0.10 \times 0.10 \times 0.10$                                  |
| $\mu(\text{MoK}\alpha), \text{mm}^{-1}$ | 0.71073                                                         |
| $\theta$ limits, deg                    | 4.54–27.40                                                      |
| Measured reflections                    | 34 776                                                          |
| Independent reflections                 | 14 866                                                          |
| Observed reflections                    | 10 605                                                          |
| No. parameters                          | 811                                                             |
| $R1$ ( $R1$ all data)                   | 0.043 5 (0.060 8)                                               |
| $wR2$ ( $wR2$ all data)                 | 0.118 9 (0.113 1)                                               |
| Max (min) peaks, $e/\text{\AA}^3$       | 0.691 (–0.701)                                                  |

CCDC-2089298 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## Results and discussion

Triethylammonium 5-(4-pyridyl)tetrazolate (prepared *in situ* from 5-(4-pyridyl)tetrazole and triethylamine) was found to react easily with the complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  in methanol over 1 h. Complex  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{ClO}_4$  was obtained in 77 % yield. Further salt metathesis provided  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4$  in 88 % yield (fig. 3). The synthesised complexes gave satisfactory elemental analyses and were characterised by IR spectroscopy.

The structure of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeCN}$  was determined by single crystal X-ray diffraction. Suitable single crystals were obtained by slow evaporation of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]\text{BPh}_4$  solution (mixture of acetonitrile and ethanol in the ratio of 1 : 1) at ambient temperature. The ORTEP view of the molecular structure of the

complex cation is presented in fig. 4. Selected bond lengths and angles are summarised in table 2. The metrical data for the other 5-R-tetrazolato complexes  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{RCN}_4)]\text{BPh}_4$  [5] are included for comparison.

The nickel atoms in studied complex show distorted octahedral coordination geometries. Each metal atom is surrounded by two bridging sulfur atoms and three nitrogen atoms of the macrocycle and one nitrogen atom of the tetrazolate group, typical for complexes of the type  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{L}^{\circ})]^+$ . The macrocycle forms a typical bowl-shaped conformation featuring multiatom bridging coligand  $\text{L}^{\circ}$  [2]. The 5-(4-pyridyl)tetrazolate anion binds to the  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}]^{2+}$  fragment as bidentate bridge *via* the N2 and N3 ring atoms. In  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]^+$  the average  $\text{Ni}-\text{N}_{\text{macrocyclic}}$  and  $\text{Ni}-\text{N}_{\text{tetrazole}}$  bond lengths are very close to those observed for  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{RCN}_4)]^+$ . The  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  distance of 3.446 Å is also close to one for similar tetrazolate complexes. Thus, the nature of the substituent R at C5 atom of 5-R-tetrazole ring has no significant influence on geometry of coordination polyhedron.

The N—N and N—C distances of the tetrazole ring differ slightly from the corresponding distances of the free 5-(4-pyridyl)tetrazole which exists in two distinct crystalline forms [32]. In both polymorphs pyridine nitrogen atom is protonated giving zwitterionic molecule with negatively charged tetrazole ring. Thus, observed complexation has little effect on the geometry of the negatively charged tetrazole ring. In 5-(4-pyridyl)tetrazole polymorphs the tetrazole and pyridine rings are nearly coplanar, making a dihedral angle of 2.5° and 4.7°. In  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]^+$  this angle is somewhat larger having value of 17°.

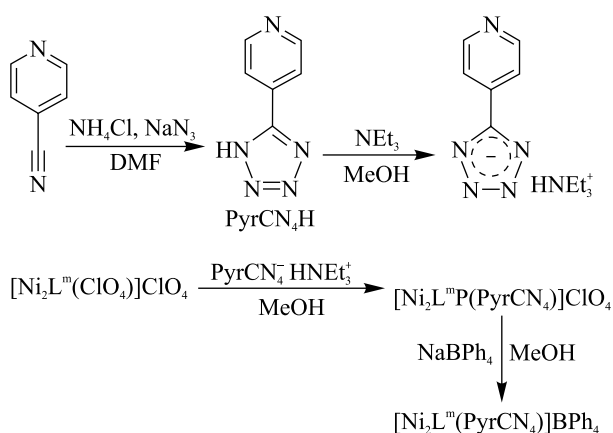


Fig. 3. Preparation of 5-(4-pyridyl)tetrazole and its complexes

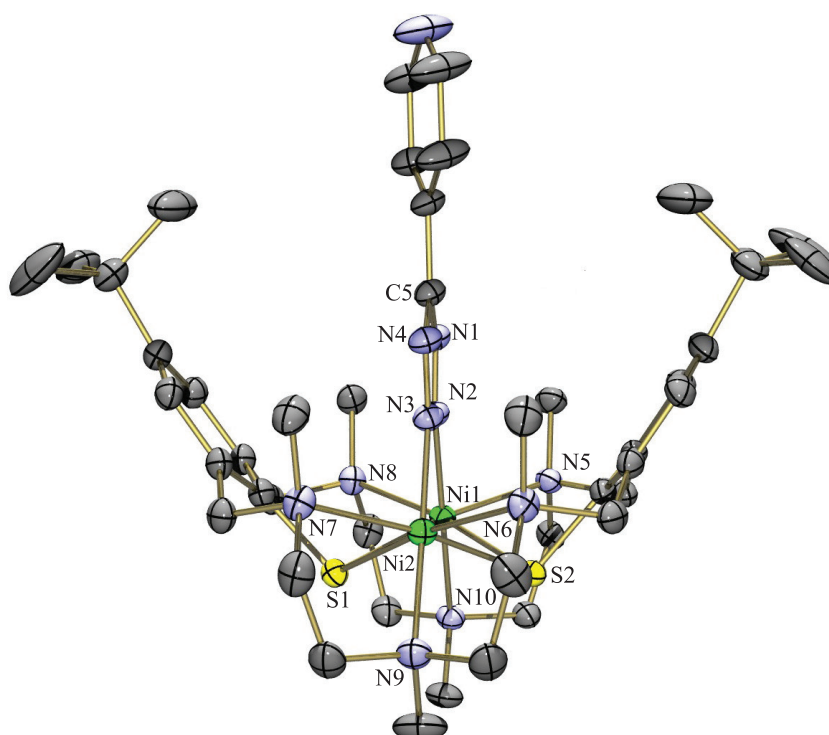


Fig. 4. ORTEP representation of the structure of  $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{m}}(\text{PyrCN}_4)]^+$ . Ellipsoids are represented at 50 % probability. H atoms were omitted for clarity



Table 2

Selected interatomic distances (Å) and angles (in degrees) for complexes  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{RCN}_4)]\text{BPh}_4$

| Parameters                   | $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{RCN}_4)]\text{BPh}_4$ |           |                     |           |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------|---------------------|-----------|
|                              | R = H                                               | R = Me    | R = Ph*****         | R = 4-Pyr |
| Ni—N <sub>macrocycle</sub> * | 2.239(2)                                            | 2.233(2)  | 2.235(3) [2.233(3)] | 2.230(2)  |
| Ni—N <sub>tetrazole</sub> ** | 2.079(2)                                            | 2.067(2)  | 2.061(3) [2.060(3)] | 2.061(3)  |
| Ni—S***                      | 2.4870(8)                                           | 2.4855(8) | 2.484(1) [2.483(1)] | 2.492(1)  |
| Ni1...Ni2                    | 3.455(1)                                            | 3.425(1)  | 3.443(1) [3.450(1)] | 3.446(1)  |
| N2—N3                        | 1.367(2)                                            | 1.331(3)  | 1.346(4) [1.360(4)] | 1.343(2)  |
| N2—N1                        | 1.325(2)                                            | 1.330(3)  | 1.333(4) [1.320(4)] | 1.326(3)  |
| N3—N4                        | 1.317(2)                                            | 1.335(3)  | 1.328(4) [1.317(4)] | 1.329(2)  |
| C5—N1                        | 1.331(3)                                            | 1.333(4)  | 1.341(5) [1.347(5)] | 1.345(3)  |
| C5—N4                        | 1.341(3)                                            | 1.333(4)  | 1.347(5) [1.354(5)] | 1.341(3)  |
| Ni—S—Ni****                  | 88.03(2)                                            | 87.12(3)  | 87.92(4)            | 87.46(3)  |

Note. \* – average values for Ni1—N5, Ni1—N8, Ni2—N6, Ni2—N7 bonds; \*\* – average values for Ni1—N2, Ni2—N3 bonds; \*\*\* – average values for Ni1—S1, Ni1—S2, Ni2—S1, Ni2—S2 bonds; \*\*\*\* – average values for Ni1—S1—Ni2, Ni1—S2—Ni2 angles; \*\*\*\*\* – there are two crystallographically independent molecules A and B in the asymmetric unit. Values in square-brackets refer to molecule B.

In previously reported complexes 5-(4-pyridyl)tetrazolate was found to show two coordination modes presented in fig. 5, monodentate mode **I** [11; 15; 17; 22; 24], bidentate of types **II** [16] and **III** [9; 12; 13; 20; 23], tridentate of types **IV** [21], **V** [10; 11; 13; 14; 16; 19] and **VI** [25], tetradentate mode **VII** [9; 10; 13] and pentadentate mode **VIII** [18; 25]. In all cases pyridine nitrogen atom is involved into coordination with metal ions. In  $[\text{Ni}_2\text{L}^m(\text{PyrCN}_4)]^+$  we observed novel coordination mode of 5-(4-pyridyl)tetrazolate, namely N2, N3-bridging mode **IX**.

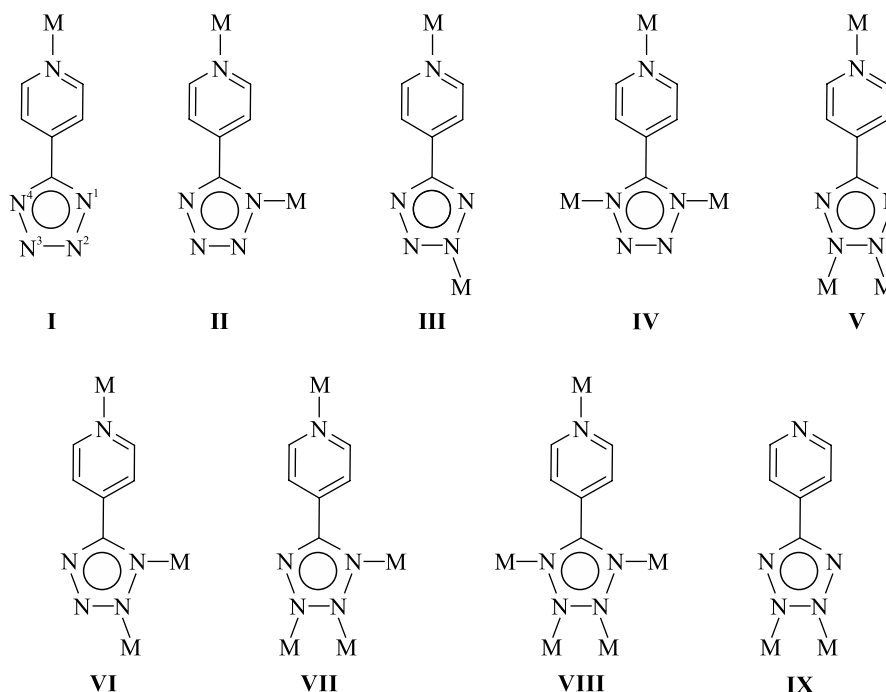


Fig. 5. Coordination modes of 5-(4-pyridyl)tetrazolate with the atom labeling scheme



## Conclusion

A novel dinuclear nickel(II) 5-(4-pyridyl)tetrazolate complex supported by macrocyclic hexaaza-dithiophenolate ligand have been synthesised and characterised. X-ray diffraction showed that 5-(4-pyridyl)tetrazolate is coordinated by N2 and N3 atoms of tetrazole ring, whereas pyridine nitrogen atom is not involved into coordination. Presence of this free donor centre causes interest to reported complex as starting material for preparation of oligonuclear complexes by means of targeted assembly.

## References

1. Kersting B, Lehmann U. Chemistry of metalated container molecules. *Advances in Inorganic Chemistry*. 2009;61:407–470. DOI: 10.1016/S0898-8838(09)00207-4.
2. Lozan V, Loose C, Kortus J, Kersting B. Coordination chemistry of Robson-type polyamine-dithiophenolate macrocycles: syntheses, structures and magnetic properties of dinuclear complexes of first-row transition metals. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009;253(19–20):2244–2260. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.08.016.
3. Hausmann J, Klingele MH, Lozan V, Steinfeld G, Siebert D, Journaux Y, et al. Realization of unusual substrate binding motifs in metalated container complexes. Synthesis, structures, and magnetic properties of the complexes  $[(L^{Mc})Ni_2(m-L')]^{n+}$  with  $L' = NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $N_3^-$ ,  $N_2H_4$ , pyridazine, phthalazine, pyrazolate, and benzoate. *Chemistry – A European Journal*. 2004;10(7):1716–1728. DOI: 10.1002/chem.200305705.
4. Lozan V, Solntsev P, Leibel G, Domasevitch KV, Kersting B. Tetranuclear nickel complexes composed of pairs of dinuclear  $LNi_2$  fragments linked by 4,4'-bipyrazolyl, 1,4-bis(4'-pyrazolyl)-benzene, and 4,4'-bipyridazine: synthesis, structures and magnetic properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007;20:3217–3226. DOI: 10.1002/ejic.200700317.
5. Lozan V, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Ivashkevich OA, Kersting B. Preparation and characterization of macrocyclic dinickel complexes coligated by tetrazolate ligands. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2008;63b:496–502. DOI: 10.1515/znb-2008-0503.
6. Lach J, Voitekhovich SV, Lozan V, Gaponik PN, Ivashkevich OA, Lincke J, et al. Magnetic properties of mixed ligand  $Ni_2^{II}$  and  $Ni_4^{II}$  complexes composed of macrocyclic hexaamine-dithiophenolate and bridging tetrazolate ligands. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2010;636:1980–1986. DOI: 10.1002/zaac.201000087.
7. Lach J, Mosalkova AP, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Kersting B. Tetranuclear complexes composed of dinickel(II) macrocyclic fragments bridged by 5,5'-(1,3-phenylene)bis-1*H*-tetrazolato and N,N-bis(tetrazol-5-ato)amine coligands: synthesis, structures and magnetic properties. *Polyhedron*. 2013;49(1):183–189. DOI: 10.1016/j.poly.2012.09.027.
8. Voitekhovich SV, Syre R, Lach J, Matulis V, Gaponik PN, Ivashkevich OA, et al. A novel N(3),N(4)-bridging coordination mode of 1-R-tetrazole-5-thiolates – synthesis, X-ray diffraction, magnetic properties and quantum-chemical study of a macrocyclic dinickel complex coligated by 1-methyltetrazole-5-thiolate. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;34:5387–5393. DOI: 10.1002/ejic.201000735.
9. Jiang C, Yu Z, Wang S, Jiao C, Li J, Wang Z, et al. Rational design of metal-organic frameworks based on 5-(4-pyridyl)tetrazolate: from 2D grids to 3D porous networks. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004;18:3662–3667. DOI: 10.1002/ejic.200400170.
10. Jones S, Aldous A, Burkholder E, Zubieta J. Solid state coordination chemistry of molybdenum oxides: construction of bimetallic organic – inorganic hybrid materials from Keggin clusters and copper-imine building blocks. *Polyhedron*. 2013;52:582–590. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.007.
11. He YC, Yang J, Liu YY, Ma JF. Series of solvent-induced single-crystal to single-crystal transformations with different sizes of solvent molecules. *Inorganic Chemistry*. 2014;53:7527–7533. DOI: 10.1021/ic5008457.
12. Mosalkova AP, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Gaponik PN, Ivashkevich OA. Direct synthesis and characterization of new copper(II) and zinc(II) 5-R-tetrazolato complexes [R = Me, Ph, 4-Py] with ethylenediamine and DMSO as coligands. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2012;638(1):103–110. DOI: 10.1002/zaac.201100407.
13. Darling K, Ouellette W, Zubieta J. Solid state coordination chemistry of copper with pyridyltetrazoles: structural consequences of incorporation of coordinating anions. *Inorganica Chimica Acta*. 2012;392:52–60. DOI: 10.1016/j.ica.2012.06.008.
14. Ouellette W, Liu H, O'Connor CJ, Zubieta J. Solid-state coordination chemistry of copper(II) tetrazolates: anion control of frameworks constructed from trinuclear copper(II) building blocks. *Inorganic Chemistry*. 2009;48(11):4655–4657. DOI: 10.1021/ic9003802.
15. Zou JH, Wu H, Zhu DL, Tian H, Zhang P, Zhao LY, et al. pH-Dependent synthesis of a cadmium coordination compound from a compound based on Hpytz ligand [Hpytz = 5-(4-pyridyl)tetrazole]. *Journal of Coordination Chemistry*. 2014;67(21):3444–3453. DOI: 10.1080/00958972.2014.965163.
16. Xue X, Wang X-S, Wang L-Z, Xiong R-G, Abrahams BF, You X-Z, et al. Hydrothermal preparation of novel Cd(II) coordination polymers employing 5-(4-pyridyl)tetrazolate as a bridging ligand. *Inorganic Chemistry*. 2002;41(25):6544–6546. DOI: 10.1021/ic0257118.
17. Mautner FA, Gspan C, Gatterer K, Goher MAS, Abu-Youssef MAM, Bucher E, et al. Synthesis and characterization of three 5-(4-pyridyl)tetrazolato complexes obtained by reaction of 4-cyanopyridine with metal azides from aqueous solutions. *Polyhedron*. 2004;23(7):1217–1224. DOI: 10.1016/j.poly.2004.02.001.
18. Chang CC, Huang YC, Huang SM, Wu JY, Liu YH, Lu KL. Presynthesized and *in situ* generated tetrazolate ligand in the design of chiral cadmium coordination polymer. *Crystal Growth and Design*. 2012;12(8):3825–3828. DOI: 10.1021/cg300405j.
19. Wang XL, Li TJ, Tian AX, Xu N. Solvent-induced Keggin-based Cd(II)/Ni(II) complexes constructed from pyridyl-tetrazole: assembly, structures and properties. *Inorganica Chimica Acta*. 2016;443:78–85. DOI: 10.1016/j.ica.2015.12.009.
20. Wang L-Z, Qu Z-R, Zhao H, Wang X-S, Xiong R-G, Xue Z-L. Isolation and crystallographic characterization of a solid precipitate/intermediate in the preparation of 5-substituted 1*H*-tetrazoles from nitrile in water. *Inorganic Chemistry*. 2003;42(13):3969–3971. DOI: 10.1021/ic034116i.



21. Xiong RG, Xue X, Zhao H, You X-Z, Abrahams BF, Xue Z. Novel, acentric metal – organic coordination polymers from hydrothermal reactions involving *in situ* ligand synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(20):3800–3803. DOI: 10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3800::AID-ANIE3800>3.0.CO;2-3.
22. Yang W, Lin X, Blake AJ, Wilson C, Hubberstey P, Champness NR, et al. *In situ* synthesis of 5-substituted-tetrazoles and metallosupramolecular co-ordination polymers. *CrystEngComm*. 2009;11(1):67–81. DOI: 10.1039/b808496c.
23. Huang RY, Xue C, Wang ZQ, Xu H, Wu GH, Ye SY. *In situ* hydrothermal synthesis of a twofold entangled coordination network based on tetranuclear zinc(II) clusters: an experimental and theoretical study. *Inorganica Chimica Acta*. 2013;405:302–308. DOI: 10.1016/j.ica.2013.06.024.
24. Yang GW, Zhang FF, Wu Q, Cao MJ, Bai Y, Li QY, et al. Substituted group directed assembly of energetic lead(II) compounds based on structure-relevant ligands. *RSC Advances*. 2015;5(103):84439–84445. DOI: 10.1039/C5RA17301A.
25. Darling K, Ouellette W, Prosvirin A, Walter S, Dunbar KR, Zubieta J. Hydrothermal synthesis and structures of materials of the M(II)/tetrazole/sulfate family (M(II) = Co, Ni; tetrazole = 3- and 4-pyridyltetrazole and pyrazinetetrazole). *Polyhedron*. 2013;58:18–29. DOI: 10.1016/j.poly.2012.07.043.
26. Kersting B, Steinfeld G. The effect of N-methylation on the chemical reactivity of binuclear Ni amine-thiolate complexes. *Chemical Communications*. 2001;15:1376–1377. DOI: 10.1039/B103050G.
27. Klingele MH, Steinfeld G, Kersting B. Synthesis and coordination chemistry of novel binucleating macrocyclic ligands with amine-thioether and amine-thiophenolate donor functions. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2001;56b:901–907. DOI: 10.1515/znb-2001-0907.
28. Finnegan WG, Henry RA, Lofquist R. An improved synthesis of 5-substituted tetrazoles. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(15):3908–3911. DOI: 10.1021/ja01548a028.
29. Sheldrick GM. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. 2008;A64:112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
30. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;C71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
31. Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*. 2009;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
32. Pellizzeri S, Delaney SP, Korter TM, Zubieta J. Using terahertz spectroscopy and solid-state density functional theory to characterize a new polymorph of 5-(4-pyridyl)tetrazole. *Journal of Physical Chemistry A*. 2014;118(2):417–426. DOI: 10.1021/jp412142w.

Received 24.05.2021 / accepted 22.07.2021.



## СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ ДЛЯ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

А. С. ЛОГВИНОВИЧ<sup>1)</sup>, Т. В. СВИРИДОВА<sup>1)</sup>, В. Е. АГАБЕКОВ<sup>2)</sup>, Д. В. СВИРИДОВ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние дисперсий слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия на смазывающие свойства минеральных масел. Показано, что введение в масло дисперсии гексагонального оксида  $\text{MoO}_3$  позволяет снизить коэффициент трения в 2 раза (с 0,08 до 0,04), причем при повышении механических нагрузок наблюдается дальнейшее уменьшение коэффициента трения в результате диспергирования оксида, это придает последнему свойства адаптивного лубриканта. Интеркаляция бензотриазола в триоксид молибдена обеспечивает дополнительное снижение механического износа в паре трения вследствие эффективного подавления трибокоррозии.

**Ключевые слова:** оксид молибдена; оксид вольфрама; оксид ванадия; коэффициент трения; износ.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X19MC-017).

## SYNTHESIS OF BENZOTRIAZOLE-INTERCALATED DISPERSIONS OF MOLYBDENUM, TUNGSTEN AND VANADIUM OXIDES FOR TRIBOCHEMICAL APPLICATIONS

A. S. LOGVINOVICH<sup>a</sup>, T. V. SVIRIDOVA<sup>a</sup>, V. E. AGABEKOV<sup>b</sup>, D. V. SVIRIDOV<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,  
36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

### Образец цитирования:

Логвинович АС, Свиридова ТВ, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Синтез интеркалированных бензотриазолом дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия для трибохимических приложений. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:11–16.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-11-16>

### For citation:

Logvinovich AS, Sviridova TV, Agabekov VE, Sviridov DV. Synthesis of benzotriazole-intercalated dispersions of molybdenum, tungsten and vanadium oxides for tribochemical applications. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2:11–16. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-11-16>

### Авторы:

**Александр Сергеевич Логвинович** – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

**Татьяна Викторовна Свиридова** – доктор химических наук; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

**Владимир Енокович Агабеков** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; заведующий отделом физикохимии тонкопленочных материалов.

**Дмитрий Вадимович Свиридов** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; декан химического факультета.

### Authors:

**Aliaksandr S. Logvinovich**, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

[logvinovich2357@gmail.com](mailto:logvinovich2357@gmail.com)

**Tatsiana V. Sviridova**, doctor of science (chemistry); professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

[sviridova@bsu.by](mailto:sviridova@bsu.by)

**Vladimir E. Agabekov**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry of thin-film materials.

[agabekov@ichnm.by](mailto:agabekov@ichnm.by)

**Dmitry V. Sviridov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; dean of the faculty of chemistry.

[sviridov@bsu.by](mailto:sviridov@bsu.by)



The effect of dispersed particles of lamellar molybdenum, tungsten and vanadium oxides on the lubrication properties of mineral oil was investigated. It is shown that in the presence of particles of hexagonal molybdenum oxide the coefficient of friction falls two-fold (from 0.08 to 0.04) exhibiting further decrease under high mechanical load, i. e. molybdenum oxide behaves as an adaptive lubricant. The intercalation of benzotriazole into molybdenum oxide ensures additional reduction of mechanical wearing due to suppressing the tribocorrosion.

**Keywords:** molybdenum oxide; tungsten oxide; vanadium oxide; coefficient of friction; wearing.

**Acknowledgements.** This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X19MC-017).

## Введение

Оксиды переходных металлов слоистого строения (гексагональные оксиды молибдена и вольфрама, ксерогель оксида ванадия) представляют собой перспективные антифрикционные материалы, способные обеспечить существенное повышение износостойкости поверхности металлов в условиях сухого трения [1–3]. Отличительной особенностью смазывающих агентов такого рода является высокая химическая стабильность, позволяющая им функционировать в экстремальных условиях (в том числе в окислительных средах) при высоких механических нагрузках. Так, например, покрытия на основе композита  $\text{Ni-MoO}_3$ , нанесенные на поверхность трущихся пар, сохраняют стабильность и антифрикционные свойства при температуре 500 °C [4]. При этом использование для получения слоистых модификаций оксидов молибдена, вольфрама и ванадия термостимулированной поликонденсации соответствующих оксокислот [5–7] открывает возможность совмещения процессов синтеза оксидного носителя и интеркаляции в межслоевое пространство органических молекул, в частности азолов, способных дополнительно координироваться во внутренних полостях оксидной матрицы с участием атомов азота триазольного кольца [8; 9]. Данный подход позволяет получать интеркаляты со значительным количеством захваченных азолов (до 56 мол. % [9]), которые могут выступать в качестве специфических наноконтейнеров, в том числе содержащих бензотриазол (БТА) – эффективный ингибитор коррозии [8]. Имобилизация контейнерных структур такого рода на металлической поверхности за счет включения в пленки металломатричных композитов обеспечивает не только высокий уровень автономной коррозионной защиты, но и эффективное подавление трибокоррозии [8; 10].

В настоящей работе рассматривается возможность использования дисперсных оксидов переходных металлов, содержащих интеркалированный БТА, в качестве триботехнического агента, способного в составе смазочных материалов обеспечить повышение износостойкости трущихся стальных поверхностей.

## Методика эксперимента

Дисперсии оксидов молибдена, вольфрама и ванадия были получены путем поликонденсации 0,2 моль/л водных растворов молибденовой, ванадиевой, вольфрамовой кислот (синтезированы методом ионного обмена), которые инкубировались при 100 °C в течение 4 ч. Получение дисперсных фаз указанных оксидов, интеркалированных БТА, осуществлялось в аналогичных условиях из растворов соответствующих оксокислот, дополнительно содержащих 0,5 г/л БТА. Затем синтезированные дисперсии интеркалированного оксида тщательно отмывались в воде для удаления сорбированного БТА. Средний размер частиц  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  : БТА,  $\text{WO}_3$  : БТА составил 9–11 мкм, а частиц  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  : БТА – 2–4 мкм.

Содержание интеркалированного БТА определялось спектрофотометрически путем растворения оксидной матрицы в смеси аммиака и этанола (1 : 9).

Сопоставление смазывающих свойств дисперсий  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а также  $\text{MoO}_3$  : БТА,  $\text{WO}_3$  : БТА,  $\text{V}_2\text{O}_5$  : БТА проводилось в керосине по величине пятна износа на поверхности пластины из стали 9Х1 под действием шарика из стали 28Х3СНМВФА (твердость по шкале Роквелла – 58), совершающего возвратно-поступательные движения. Оксидные дисперсии вводились в керосин в количестве 0,01–0,20 мас. %. Измерения коэффициента трения и интенсивности износа в зависимости от номинального давления на площадке контакта в зоне трения выполнялись с использованием в качестве смазки масла И-5А, содержащего оксидный лубрикант в количестве 0,01 мас. %. Интенсивность износа определялась как отношение глубины трека износа к его длине.

Исследование влияния интеркаляции БТА на способность оксидов играть роль антифрикционных материалов было выполнено путем включения оксидных частиц в электрохимически осаждаемую никелевую матрицу-носитель [11] и изучения торсионного взаимодействия кантилевера атомно-силового микроскопа NT-206 (Беларусь) с поверхностью полученного металломатричного композита.

## Результаты и их обсуждение

Представленные на рис. 1 и в табл. 1 результаты исследования влияния состава смазывающей фазы на функционирование пары трения свидетельствуют о том, что введение в керосин, используемый в качестве носителя и характеризующийся низкими собственными смазывающими свойствами, даже небольшого количества (0,01 мас. %) дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия приводит к существенному снижению величины износа (выражается в уменьшении размера пятна износа) и радикальному изменению характера деградации рабочей поверхности вследствие предупреждения схватывания и микрорезания – эффектов, ярко проявляющихся на микрофотографиях поверхности образцов, подвергавшихся износу в керосине (см. рис. 1). Наблюдающееся повышение износостойкости обусловлено слоистым строением использованных оксидов [12], ламели которых могут переноситься на трущиеся поверхности, придавая им таким образом самосмазывающие свойства.

Увеличение концентрации оксидов, диспергированных в керосине, приводит к дальнейшему уменьшению размера пятна износа (см. табл. 1). При этом повышение смазывающей способности суспензии оксидов в керосине за счет увеличения концентрации оксидной фазы имеет свои пределы, поскольку при концентрации свыше 1 мас. % наблюдается потеря суспензиями оксидов в керосине агрегативной устойчивости и способности выполнять функцию смазывающего агента. Использование в качестве дисперсной фазы оксидных частиц, содержащих интеркалированный БТА, обеспечивает дополнительное повышение износостойкости за счет подавления трибокоррозии, являющейся одним из ключевых факторов деградации рабочей поверхности. Результаты развития трибокоррозии можно проследить на рис. 1, а.

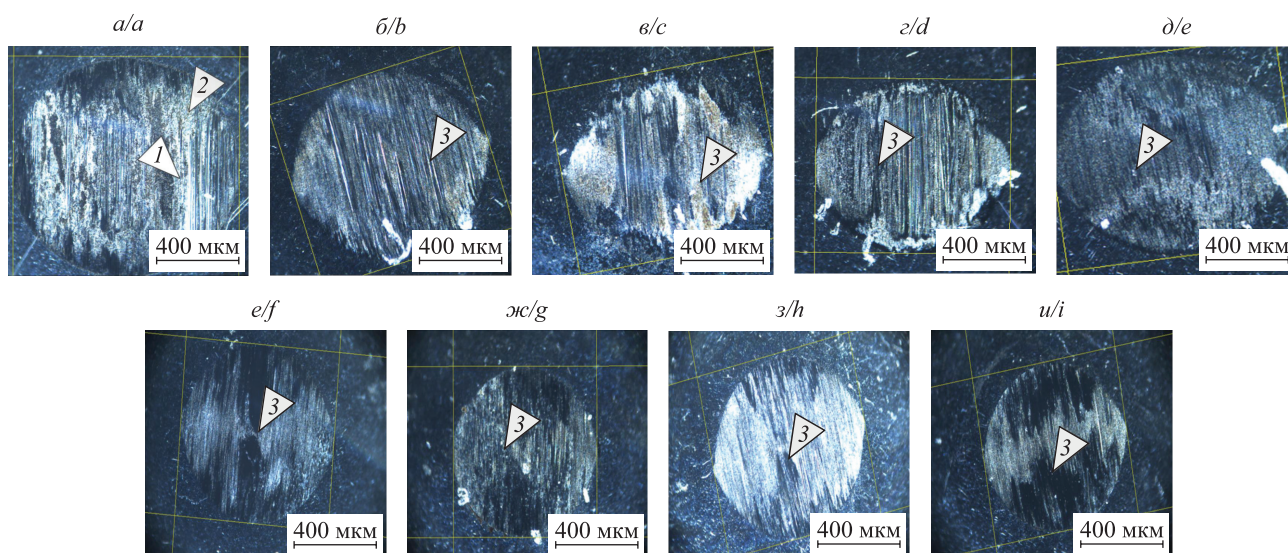


Рис. 1. Микрофотографии пятна износа, образующегося на поверхности стали в среде керосина без добавок (а), а также в среде керосина, содержащего дисперсии  $\text{MoO}_3$  (б, в),  $\text{WO}_3$  (г),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (д),  $\text{MoO}_3$  : БТА (е, ж),  $\text{WO}_3$  : БТА (з),  $\text{V}_2\text{O}_5$  : БТА (и), выполняющих функцию лубрикантов:

1 – признаки трибокоррозии; 2 – признаки схватывания и микрорезания;  
3 – малоповрежденная поверхность.

Концентрация оксидной фазы: б, в, е – и – 0,01 мас. %; г, д – 0,1 мас. %

Fig. 1. Microimages of a wear scar formed on the steel surface in bare kerosene (a) and in kerosene containing dispersions of  $\text{MoO}_3$  (b, d),  $\text{WO}_3$  (f),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (h),  $\text{MoO}_3$  : BTA (c, e),  $\text{WO}_3$  : BTA (g),  $\text{V}_2\text{O}_5$  : BTA (i) acting as lubricants:

1 – manifestations of tribocorrosion; 2 – manifestations of grasping and microcutting; 3 – undamaged surface.

Concentration of the oxide phase: b, c, f – i – 0.01 wt. %; d, e – 0.1 wt. %

Указанный эффект наиболее выражен для суспензии  $\text{MoO}_3$  : БТА в керосине, что можно объяснить двумя обстоятельствами. С одной стороны, в случае  $\text{MoO}_3$  гексагональной модификации создаются наиболее благоприятные условия для интеркаляции БТА в растущую оксидную матрицу, причем молекулы БТА могут располагаться как в межслоевом пространстве, так и в гексагональных каналах оксидной решетки [8], в результате чего обеспечивается высокий уровень интеркаляции (41 мол. %). С другой стороны, при поликонденсационном синтезе  $\text{WO}_3$  : БТА возможности по включению органических молекул ограничиваются позиционными ячейками [9], вследствие чего степень интеркаляции



оказывается на порядок меньше (не превышает 5 мол. %). Ограниченные возможности для интеркаляции наблюдаются также при поликонденсационном синтезе  $V_2O_5$ , поскольку механизм захвата молекул БТА в этом случае предполагает замещение молекул координационной воды у линейных оксо-олигомеров еще на стадии, предшествующей формированию оксидных ламелей [10], ввиду чего уровень интеркаляции составляет  $\approx 4$  мол. %. При этом трибологические исследования, выполненные с использованием никельматричных композитов, свидетельствуют о том, что интеркаляция БТА в  $V_2O_5$  приводит к исчезновению у последнего лубрикационной способности вследствие связывания оксидных ламелей в результате координации БТА и потери их подвижности друг относительно друга (табл. 2). В то же время включение в решетку  $MoO_3$  на порядок большего числа молекул БТА, располагающихся преимущественно в его канальной структуре, в существенно меньшей степени сказывается на лубри-кационных свойствах оксида.

Таблица 1

**Размер пятна износа, образующегося на поверхности стали при использовании в качестве смазочного материала керосина, содержащего дисперсии  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  : БТА,  $WO_3$  : БТА,  $V_2O_5$  : БТА**

Table 1

**The size of the wear scar formed on the steel surface in the kerosene containing dispersed  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  : BTA,  $WO_3$  : BTA,  $V_2O_5$  : BTA used as the lubricants**

| Оксидная дисперсия | Концентрация, мас. % | Диаметр пятна износа, мкм |
|--------------------|----------------------|---------------------------|
| Без добавок        | 0                    | 756                       |
| $MoO_3$            | 0,1                  | 497                       |
|                    | 0,2                  | 251                       |
| $WO_3$             | 0,1                  | 602                       |
| $V_2O_5$           | 0,1                  | 551                       |
| $MoO_3$ : БТА      | 0,1                  | 411                       |
| $WO_3$ : БТА       | 0,1                  | 449                       |
| $V_2O_5$ : БТА     | 0,1                  | 470                       |

Таблица 2

**Значения коэффициента трения для частиц  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  : БТА,  $WO_3$  : БТА,  $V_2O_5$  : БТА, инкорпорированных в пленку никельматричного композита**

Table 2

**Coefficient of friction for  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  : BTA,  $WO_3$  : BTA,  $V_2O_5$  : BTA particles incorporated in the film of nickel-matrix composites**

| Композит     | Коэффициент трения | Композит           | Коэффициент трения |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Ni- $MoO_3$  | 0,44               | Ni- $MoO_3$ : БТА  | 2,17               |
| Ni- $WO_3$   | 0,61               | Ni- $WO_3$ : БТА   | 1,89               |
| Ni- $V_2O_5$ | 1,95               | Ni- $V_2O_5$ : БТА | 4,76               |

Эффективность функционирования слоистых оксидов в качестве антифрикционного агента демонстрируют результаты, полученные при введении в масло, смазывающее узел трения, дисперсии  $MoO_3$ , характеризующейся наиболее выраженной лубрикационной способностью и одновременно наибольшими возможностями для интеркаляции БТА. Как видно из рис. 2, в присутствии  $MoO_3$  коэффициент трения снижается с 0,08 до 0,04 при давлении в зоне трения 2,5 МПа. Из рис. 2 также следует, что при введении  $MoO_3$  кардинальным образом изменяется зависимость коэффициента трения от величины механической нагрузки: если в случае исходного масла коэффициент трения постепенно возрастает

по мере увеличения механической нагрузки, то при использовании масла, содержащего  $\text{MoO}_3$ , наблюдается экстремальная зависимость коэффициента трения с максимумом при 5 МПа, что можно объяснить дальнейшим диспергированием оксида при высоких значениях номинального давления. При этом наличие инкорпорированного БТА, блокирующего развитие трибокоррозии, не сказывается на лубрикативных свойствах слоистого триоксида молибдена (см. рис. 2).

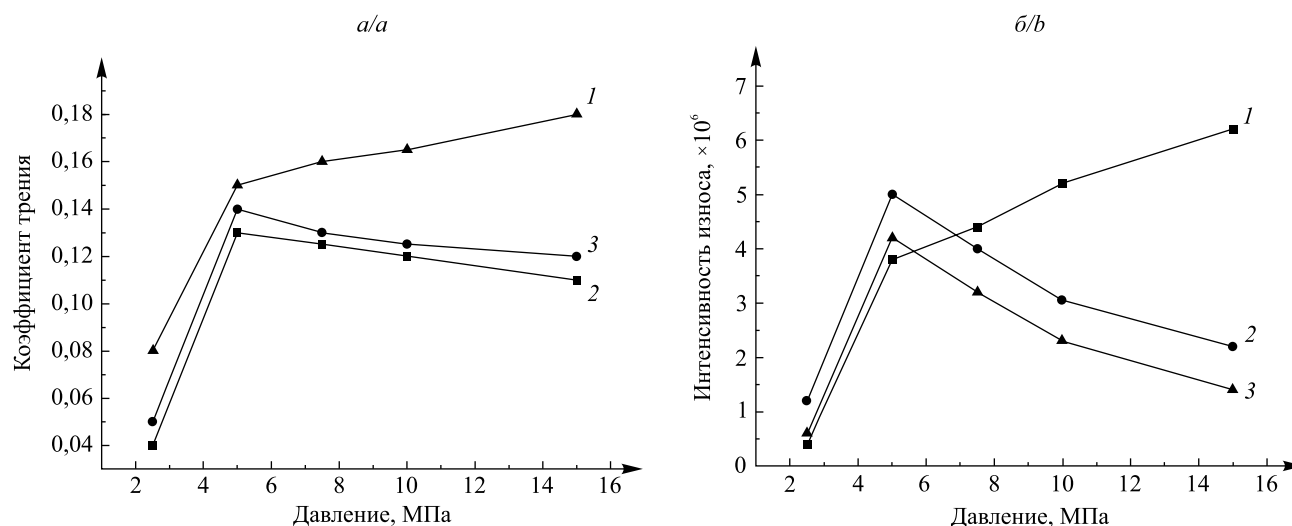


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения (а) и интенсивности износа (б) от величины номинального давления на площадке рабочей поверхности (б) от величины номинального давления на площадке контакта при использовании в качестве смазки масла без добавок (1) и масла, содержащего 0,01 мас. % дисперсного  $\text{MoO}_3$  (2) или  $\text{MoO}_3$  : БТА (3)

Fig. 2. Dependence of coefficient of friction (a) and wear intensity (b) on the nominal pressure for bare oil (1) and the oil containing 0.01 wt. %  $\text{MoO}_3$  (2) or  $\text{MoO}_3$  : БТА (3)

Таким образом, дисперсный оксид  $\text{MoO}_3$  можно рассматривать в качестве специфического адаптивного лубриканта, способного подстраиваться под величину прикладываемой механической нагрузки.

### Заключение

Полученные поликонденсационным методом частицы слоистых оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, диспергированные в органической фазе-носителе, в состоянии играть роль эффективного смазывающего агента, что открывает перспективы создания нового типа антифрикционных материалов.

### Библиографические ссылки

1. Свиридова ТВ. *Композиционные материалы: металл-матричные композиты*. Минск: БГУ; 2012. 272 с.
2. Свиридова ТВ, Свиридов ДВ, Агабеков ВЕ. Поликонденсационные методы синтеза оксидов переходных металлов и создание на их основе новых катализаторов, металл-матричных композитов и фотолитографических систем. В: Ивашкевич ОА, Свиридов ДВ, Агабеков ВЕ, Асташко ДА, Блохин АВ, Бутовская ГВ и др. *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Свиридов ДВ, редактор. Минск: БГУ; 2016. с. 33–52.
3. Salamiński AE, Zhavnerko GK, Agabekov VE. Tribological behavior of composite Langmuir – Blodgett films of triacontanoic acid. *Surface and Coatings Technology*. 2013;227:62–64. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.024.
4. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Electrochemical synthesis of Ni- $\text{MoO}_3$  composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803.
5. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204.
6. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
8. Logvinovich AS, Sviridova TV, Konstantinova EA, Kokorin AI, Sviridov DV. Solvothermally-derived  $\text{MoO}_3$ -benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(26):11131–11136. DOI: 10.1039/D0NJ02326D.
9. Konstantinova EA, Kokorin AI, Logvinovich AS, Sviridova TV, Degtyarev EN, Sviridov DV. EPR study on the intercalation of azoles into transition metal oxides. *Applied Magnetic Resonance*. 2020;51(9–10):1079–1092. DOI: 10.1007/s00723-020-01205-1.



10. Логвинович АС, Свиридова ТВ, Свиридов ДВ, Капариха АВ. Микротрибологическое поведение металл-матричных нанокompозитов на основе слоистых оксидов, выполняющих функцию наноконтейнерных структур. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2018;1:54–60.

11. Sviridova TV, Logvinovich AS, Sviridov DV. Electrochemical growing of Ni-MoO<sub>3</sub> nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2017;319:6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.041.

12. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18(4): 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.

## References

1. Sviridova TV. *Kompozitsionnye materialy: metall-matrichnye kompozity* [Composite materials: metal-matrix composites]. Minsk: Belarusian State University; 2012. 272 p. Russian.

2. Sviridova TV, Sviridov DV, Agabekov VE. [Polycondensation methods for the synthesis of transition metal oxides and the formation on their basis of new catalysts, metal-matrix composites and photolithographic systems]. In: Ivashkevich OA, Sviridov DV, Agabekov VE, Astashko DA, Blokhin AV, Butovskaya GV, et al. *Khimiya novykh materialov i biologicheski aktivnykh veshchestv* [Chemistry of new materials and biologically active substances]. Sviridov DV, editor. Minsk: Belarusian State University; 2016. p. 33–52. Russian.

3. Salamianski AE, Zhavnerko GK, Agabekov VE. Tribological behavior of composite Langmuir – Blodgett films of triacontanoic acid. *Surface and Coatings Technology*. 2013;227:62–64. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.024.

4. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Electrochemical synthesis of Ni-MoO<sub>3</sub> composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803.

5. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204.

6. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.

7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.

8. Logvinovich AS, Sviridova TV, Konstantinova EA, Kokorin AI, Sviridov DV. Solvothermally-derived MoO<sub>3</sub>-benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(26):11131–11136. DOI: 10.1039/D0NJ02326D.

9. Konstantinova EA, Kokorin AI, Logvinovich AS, Sviridova TV, Degtyarev EN, Sviridov DV. EPR study on the intercalation of azoles into transition metal oxides. *Applied Magnetic Resonance*. 2020;51(9–10):1079–1092. DOI: 10.1007/s00723-020-01205-1.

10. Logvinovich AS, Sviridova TV, Sviridov DV, Kaparikha AV. Microtribological behavior of metal-matrix nanocomposites based on the nanocontainer-like layered oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2018;1:54–60. Russian.

11. Sviridova TV, Logvinovich AS, Sviridov DV. Electrochemical growing of Ni-MoO<sub>3</sub> nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2017;319:6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.041.

12. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18(4): 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.

Получена 22.05.2021 / принята 28.07.2021.  
Received 22.05.2021 / accepted 28.07.2021.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Е. Г. РАГОЙЖА<sup>1)</sup>, ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС<sup>1)</sup>, О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>2)</sup><sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь<sup>2)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Показано, что увеличение содержания N<sub>2</sub>O среди продуктов реакции восстановления NO при повышении концентрации серебра в катализаторе связано с изменением природы каталитических центров и, как следствие, изменением механизма реакции. Предложены и исследованы методами квантовой химии два механизма реакции: двухстадийный механизм, протекающий через образование димера NO на катализаторах с высоким (более 2 мас. %) содержанием серебра, и механизм, предусматривающий параллельное образование N<sub>2</sub>O и N, с участием изоцианатов на катализаторах с низким (менее 2 мас. %) содержанием серебра. Установлено, что на катализаторах с высокой концентрацией серебра реализуется механизм, включающий последовательное восстановление NO сначала до N<sub>2</sub>O, а затем до N<sub>2</sub>. При этом протекание заключительной стадии осложняется тем, что промежуточно образующиеся интермедиаты и N<sub>2</sub>O склонны десорбироваться с поверхности катализатора. В случае катализаторов с низкой концентрацией серебра образование обоих продуктов (N<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>) идет параллельно, и более низкие активационные барьеры реакции, ведущей к N<sub>2</sub>, а также термодинамическая выгодность его образования приводят к преобладанию целевого продукта. Изучена конкуренция предложенных механизмов в случае каталитических центров, представленных димерами серебра. Показано, что активационные барьеры реакции, протекающей через образование димера NO, ниже, чем соответствующие барьеры реакции с участием изоцианатов, что подтверждает преимущественную реализацию первого процесса и преобладание N<sub>2</sub>O среди конечных продуктов. Полученные результаты объясняют экспериментальные данные и являются значимыми для дальнейшего моделирования механизма реакции каталитического восстановления оксидов азота с учетом подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** механизм восстановления оксидов азота; DFT; процесс SCR; катализатор Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; кластеры серебра; барьер активации.

**Образец цитирования:**

Рагойжа ЕГ, Матулис Виталий Э, Ивашкевич ОА. Квантово-химическое исследование механизма восстановления NO на катализаторах Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:17–24. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-17-24>

**For citation:**

Ragoyja EG, Matulis Vitaly E, Ivashkevich OA. Quantum chemical study of NO reduction mechanism on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2: 17–24. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-17-24>

**Авторы:**

**Екатерина Георгиевна Рагойжа** – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета.

**Виталий Эдвардович Матулис** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

**Олег Анатольевич Ивашкевич** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Authors:**

**Ekaterina G. Ragoyja**, assistant at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

[kateragoyja@yandex.ru](mailto:kateragoyja@yandex.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-8344-8438>

**Vitaly E. Matulis**, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. [vitaly\\_matulis@lyceum.by](mailto:vitaly_matulis@lyceum.by)  
<https://orcid.org/0000-0001-9714-9087>

**Oleg A. Ivashkevich**, academician of National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems. [ivashkevicho@bsu.by](mailto:ivashkevicho@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>



## QUANTUM CHEMICAL STUDY OF NO REDUCTION MECHANISM ON Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS

*E. G. RAGOYJA<sup>a</sup>, VITALY E. MATULIS<sup>a</sup>, O. A. IVASHKEVICH<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

<sup>b</sup>*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

*Corresponding author: E. G. Ragoyja (kateragoyja@yandex.ru)*

It was shown that N<sub>2</sub>O content among NO reduction products increases with an increase of the silver concentration in the catalyst because the nature of the catalytic centers changes and leads to a subsequent change in the mechanism of the reaction. Two reaction mechanisms were proposed and studied by means of quantum chemistry: a two-stage mechanism that proceeds via NO dimer formation on catalysts with high (above 2 wt. %) silver concentration and a parallel mechanism with isocyanates involved on catalysts with low (below 2 wt. %) silver concentration. It was demonstrated that on catalysts with high silver concentration mechanism that involves stepwise NO reduction via N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> is realised. Moreover, the final stage is complicated by the fact that formed intermediates and N<sub>2</sub>O are likely to desorb from the catalyst surface. In the case of catalysts with low silver concentration, the formation of both products (N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>) proceeds in parallel and the lower activation barriers of the reaction leading to N<sub>2</sub>, as well as the thermodynamic profitability of its formation, lead to the predominance of the target product. The competition between the proposed mechanisms was studied in the case of catalytic centers represented by silver dimers. It was shown that activation barriers of reaction proceeding via NO dimer formation are lower than the corresponding barriers of the reaction with isocyanates involved, which confirms the prevalent realisation of the first process and the predominance of N<sub>2</sub>O among the final products. The obtained results explain the experimental data and are significant for further modelling of the mechanism of nitrogen oxides catalytic reduction considering the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

**Keywords:** nitrogen oxides reduction mechanism; DFT; SCR process; Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; silver clusters; activation barriers.

### Введение

Каталитические процессы составляют основу современного химического производства. В связи с этим поиску новых эффективных каталитических систем, а также пониманию механизма катализа и закономерностей протекающих при этом процессов уделяется большое внимание. Так, одним из важных каталитических процессов, в том числе с точки зрения экологии, является восстановление токсичных оксидов азота, поступающих в атмосферу преимущественно с выхлопами автотранспорта. В частности, недавно было показано [1], что катализировать реакции восстановления оксидов азота способны широкодоступные системы Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Несмотря на то что за последние годы проведены ряд экспериментальных исследований [1–4] этого процесса, его механизм пока не выяснен. Тем не менее была выявлена зависимость состава продуктов реакции от состава и структуры катализатора, а также показана ключевая роль изоцианатных частиц в механизме процесса [2]. Так, N<sub>2</sub> (целевой продукт) является преобладающим продуктом реакции только в случае использования катализаторов с низким (менее 2 % по массе) содержанием серебра. При протекании процесса на катализаторах с высоким содержанием серебра (более 2 % по массе) преимущественным продуктом реакции становится N<sub>2</sub>O [3]. Кроме того, природа каталитических центров на поверхности серебра изменяется в зависимости от его концентрации в катализаторе: при низких концентрациях серебра на поверхности преобладают отдельные атомы и катионы металла, а при высоких – небольшие (до 4 атомов серебра) нейтральные или катионные кластеры серебра [4]. Возможность существования небольших кластеров на поверхности катализатора и их устойчивость к диссоциации были показаны нами ранее [5] с помощью квантово-химических расчетов.

На основании этих данных выдвинуто предположение о том, что увеличение размера активного центра при росте концентрации серебра в катализаторе влечет за собой изменение механизма реакции. В настоящее время квантово-химические расчеты стали неотъемлемой частью исследований, направленных на установление механизма реакции. В соответствии с этим целью данной работы являлись разработка и квантово-химическое исследование элементов механизма реакции восстановления NO на катализаторе Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, способных объяснить экспериментальные данные.

## Методика проведения расчетов

Все расчеты проводились с применением программного пакета *Gaussian09* в рамках теории функционала плотности (*density functional theory*, DFT). Для исследования использовался функционал TPSSh в комбинации с базисным набором SDD для атомов серебра и с 6-311G\* для остальных атомов. Применимость данного метода для расчета энергетических и геометрических характеристик изучаемых систем доказана ранее [5] на основании сравнения полученных результатов с экспериментальными данными.

Исследование механизмов проводилось для изолированных кластеров серебра, моделирующих соответствующие каталитические центры. Следует отметить, что выполнить подобные расчеты с учетом присутствия подложки весьма сложно. Однако подход, позволяющий изучать механизмы реакций на поверхности, был недавно разработан [6], и исследование механизмов, представленных в данной статье, с учетом влияния подложки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  проводится в настоящее время. Таким образом, расчеты на модельных системах, результаты которых приведены ниже, являются базовыми для дальнейших исследований и пригодными для первоначальной проверки разработанных схем механизмов.

В качестве моделей реакционных центров для катализаторов с низким содержанием серебра были выбраны частицы  $\text{Ag}$  и  $\text{Ag}^+$ , а для катализаторов с высоким содержанием серебра – кластеры  $\text{Ag}_2$  и  $\text{Ag}_2^+$ . Природа всех стационарных точек устанавливалась при помощи расчетов колебательных частот, последовательности стадий механизма подтверждались расчетами IRC.

## Результаты и их обсуждение

В целях объяснения зависимости состава конечного продукта реакции от состава и структуры катализатора были предложены механизмы для катализаторов с различным содержанием серебра. Так, для катализаторов с небольшим содержанием серебра, на которых преимущественно образуется азот, была показана ключевая роль изоцианатов в механизме процесса [2], поэтому данные частицы составили основу соответствующего механизма. Кроме того, учитывалась склонность изоцианатов к реакциям циклоприсоединения с образованием четырехчленных интермедиатов. В основу схемы была положена реакция присоединения  $\text{NO}$  к адсорбированному на поверхности катализатора изоцианату с образованием четырехчленного интермедиата. Дальнейшая реакция может идти как до  $\text{N}_2$ , так и до  $\text{N}_2\text{O}$  в зависимости от направления перераспределения электронной плотности в интермедиате. Таким образом, согласно предложенной схеме (рис. 1, а) образование побочного и целевого продуктов реакции идет параллельно. При расчетах учитывалась возможность существования как изоцианатного радикала, так и аниона на поверхности катализатора.

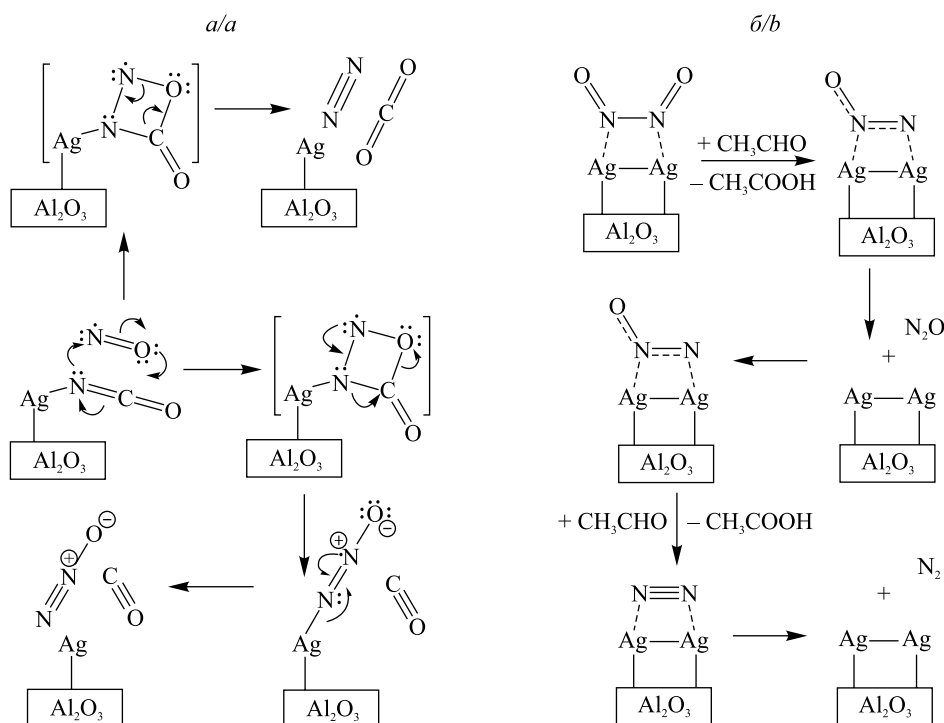


Рис. 1. Схемы механизмов реакции восстановления  $\text{NO}$  на катализаторах с различным содержанием серебра: а – катализатор с низким содержанием серебра; б – катализатор с высоким содержанием серебра

Fig. 1. Reaction schemes of  $\text{NO}$  reduction mechanism on catalysts with different silver content: а – catalyst with low silver concentration; б – catalyst with high silver concentration



В случае катализаторов с высоким содержанием серебра увеличение размеров активного центра за счет роста числа атомов серебра в его составе позволило предположить возможность адсорбции двух молекул NO с образованием димера  $(\text{NO})_2$ . Протекание такого процесса наблюдается на поверхности металлического серебра [7], а образующийся димер способен вступать в реакции восстановления за счет передачи атома кислорода молекуле восстановителя. Акцептором атома кислорода могут быть различные восстановители. При исследовании HC-SCR (селективного каталитического восстановления оксидов азота в присутствии углеводородов) в системах в заметных количествах обнаруживается ацетальдегид [8], который и рассматривается в качестве соответствующего акцептора атомов кислорода в настоящей работе. При этом передача атомов кислорода идет последовательно с поэтапным образованием  $\text{N}_2\text{O}$ , а затем  $\text{N}_2$  (см. рис. 1, б).

Следует отметить, что механизм с участием изоцианатов теоретически реализуем на каталитических центрах любого размера, а механизм с промежуточным образованием  $(\text{NO})_2$  – лишь на каталитических центрах, в составе которых два и более атома серебра. С учетом этого первый упомянутый механизм (см. рис. 1, а) исследовался как на Ag и  $\text{Ag}^+$ , так и на димерах серебра  $\text{Ag}_2$  и  $\text{Ag}_2^+$ , а второй (см. рис. 1, б) – лишь на димерах серебра. Некоторые полученные результаты расчетов механизмов приведены на рис. 2–4 в виде энергетических диаграмм, представляющих собой зависимость относительной энергии системы от координаты реакции. Относительная энергия рассчитывалась как разность полных энергий данной стационарной точки и состояния с наименьшей энергией, соответствующего продуктам реакции.

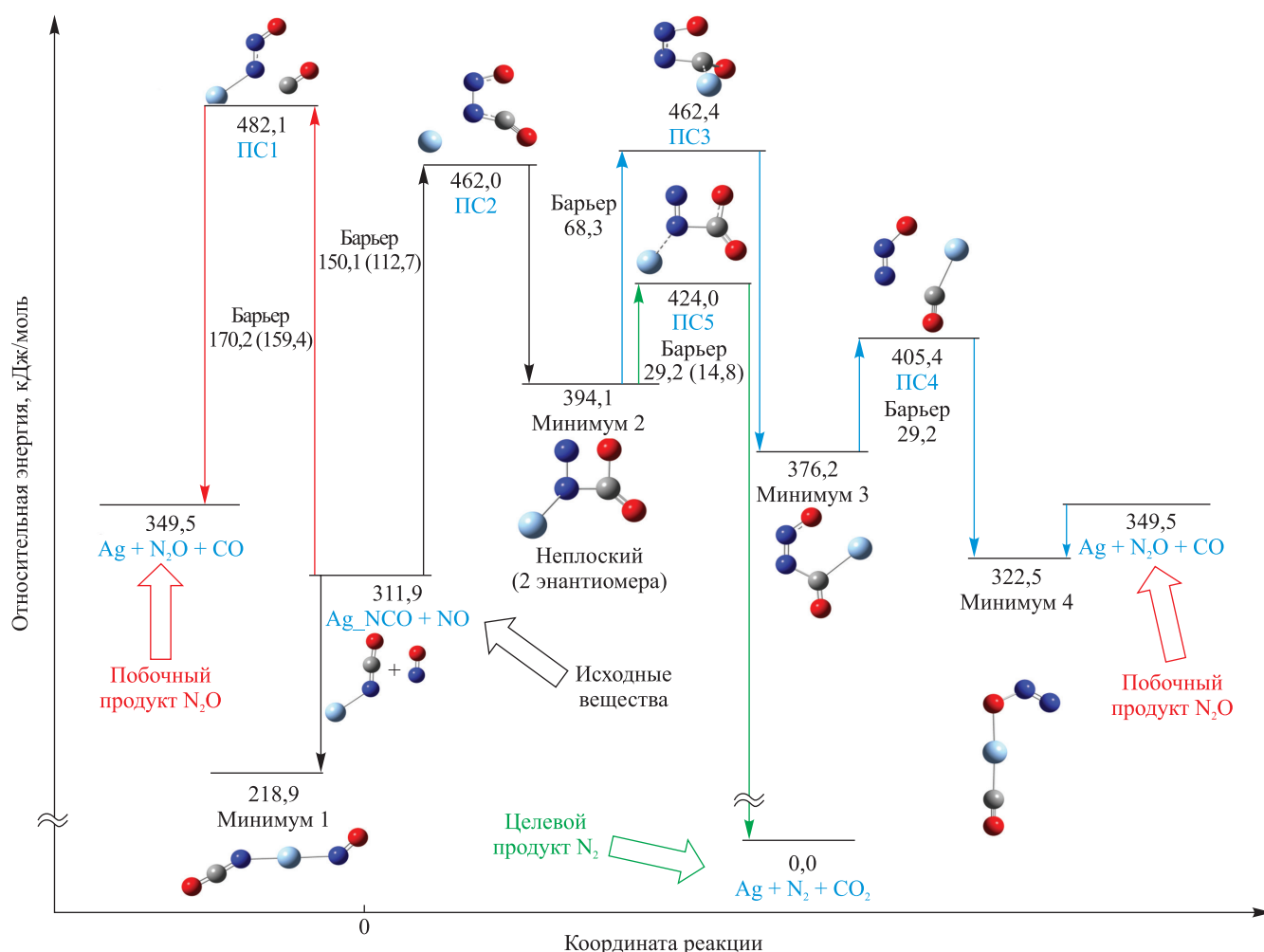


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакций в случае катализаторов с низким содержанием серебра на каталитических центрах Ag.

В скобках указаны величины активационных барьеров аналогичных реакций на каталитических центрах  $\text{Ag}^+$

Fig. 2. Energy diagram of the reactions

on catalysts with low silver concentration on Ag catalytic centers.

Activation barrier values of the same reactions on  $\text{Ag}^+$  catalytic centers are provided in brackets

Как и предполагалось, в случае катализаторов с низким содержанием серебра образование целевого и побочного продуктов идет параллельно (см. рис. 2). Такое протекание реакции означает, что преимущественное образование одного из возможных продуктов является результатом большей скорости соответствующей стадии. Действительно, рассчитанные активационные барьеры реакции, приводящей к образованию  $N_2$ , меньше барьеров реакции образования  $N_2O$  как для атома серебра, так и для катиона. Также следует учесть тот факт, что реакция образования  $N_2$  гораздо более экзотермична по сравнению с реакцией образования  $N_2O$ . В целом же рассчитанные активационные барьеры реакций легко преодолевается в реальных условиях (температура проведения процесса варьируется от 150 до 400 °С). Совокупность приведенных выше фактов доказывает возможность реализации указанного механизма на катализаторах с небольшим содержанием серебра и объясняет образование больших количеств целевого продукта в этом случае.

Как видно из рис. 3, на первой стадии последовательной реакционной схемы для катализаторов с высоким содержанием серебра по ходу реакции возможны образование из первого переходного состояния (ПС) относительно стабильного минимума 2, не ведущего ни к каким другим продуктам, либо десорбция интермедиата с поверхности кластера с образованием минимума 3. Следует отметить, что образование более энергетически выгодного минимума 2 на поверхности реального катализатора невозможно, так как в этом случае димер серебра связан с подложкой обоими атомами и, как следствие, недоступен для одновременной адсорбции реагентов с двух противоположных сторон, поэтому реакция должна протекать через стадию десорбции и продолжаться в газовой фазе. Существование неуставленной газовой реакции упоминалось в экспериментальных исследованиях процесса SCR [9]. Согласно расчетам протекание реакции вплоть до образования  $N_2O$  возможно при температуре проведения реального процесса, так как активационные барьеры невелики. Важным является факт образования оксида азота(I) в газовой фазе, что обуславливает его пространственную удаленность от каталитического центра. Это затрудняет протекание второй стадии реакции (образование  $N_2$ ).

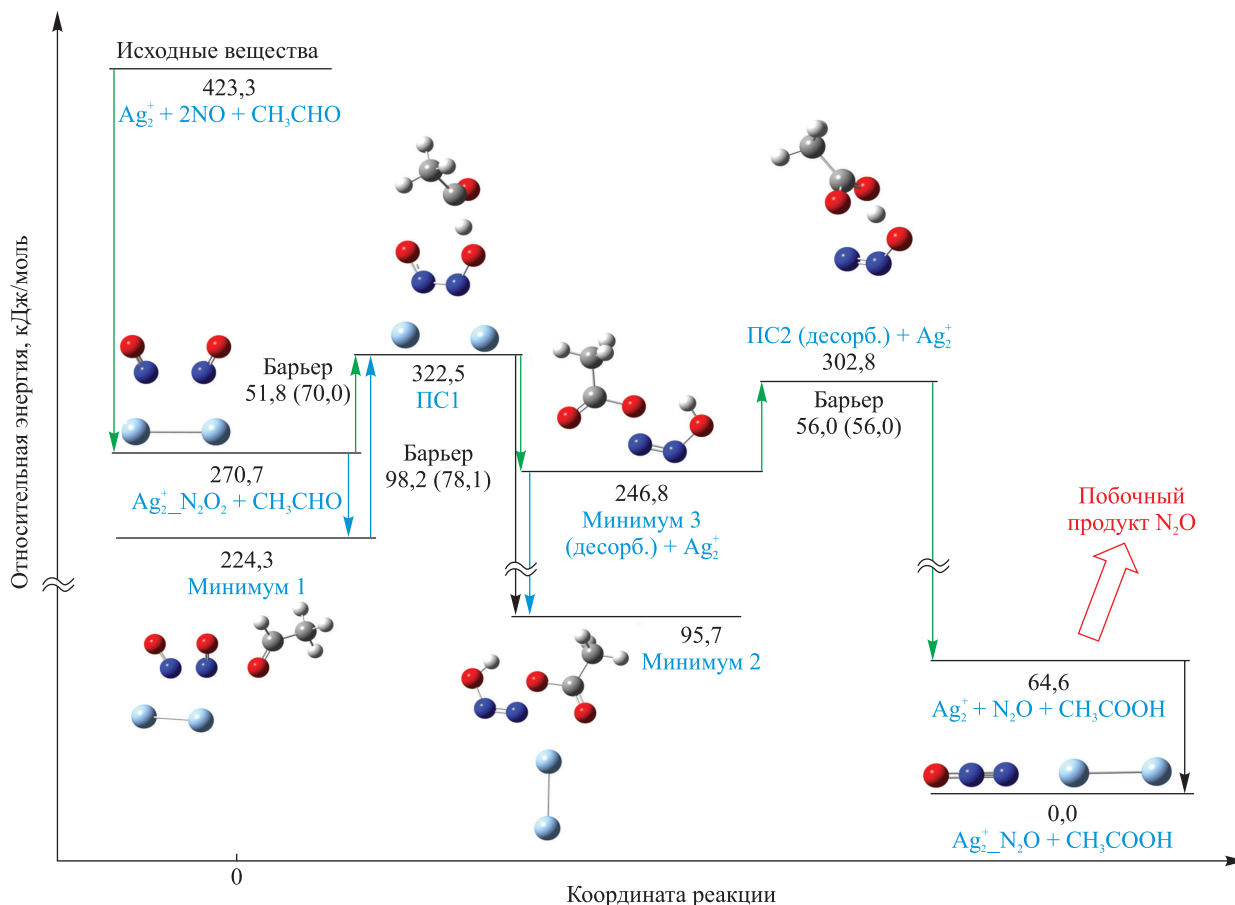


Рис. 3. Энергетическая диаграмма реакции образования  $N_2O$  в случае катализаторов с высоким содержанием серебра на примере каталитических центров  $Ag_2^+$ . В скобках указаны величины барьеров аналогичных процессов на каталитических центрах  $Ag_2$ .

Fig. 3. Energy diagram of the reaction of  $N_2O$  formation on catalysts with high silver concentration on  $Ag_2^+$  catalytic centers. Barrier values of analogous processes on  $Ag_2$  catalytic centers are provided in brackets



Рассмотрение реакции восстановления  $N_2O$  до  $N_2$  (см. рис. 4) позволяет заключить, что для ее начала необходима адсорбция  $N_2O$  на кластере серебра в изогнутой конформации. Такой процесс является крайне невыгодным в случае  $Ag_2$  и умеренно эндотермичным в случае  $Ag_2^+$ , что препятствует преобладанию азота среди продуктов. Таким образом, за счет вышеупомянутых факторов суммарная реакция протекает с преимущественным образованием  $N_2O$ .

По результатам расчетов можно сделать вывод о реализуемости обоих предложенных механизмов процесса. В целом следует отметить, что барьеры сходных стадий обоих механизмов ниже на положительно заряженных частицах серебра в качестве каталитических центров. Кроме того, для обоих предложенных механизмов между процессами на нейтральных и катионных частицах существуют некоторые различия.

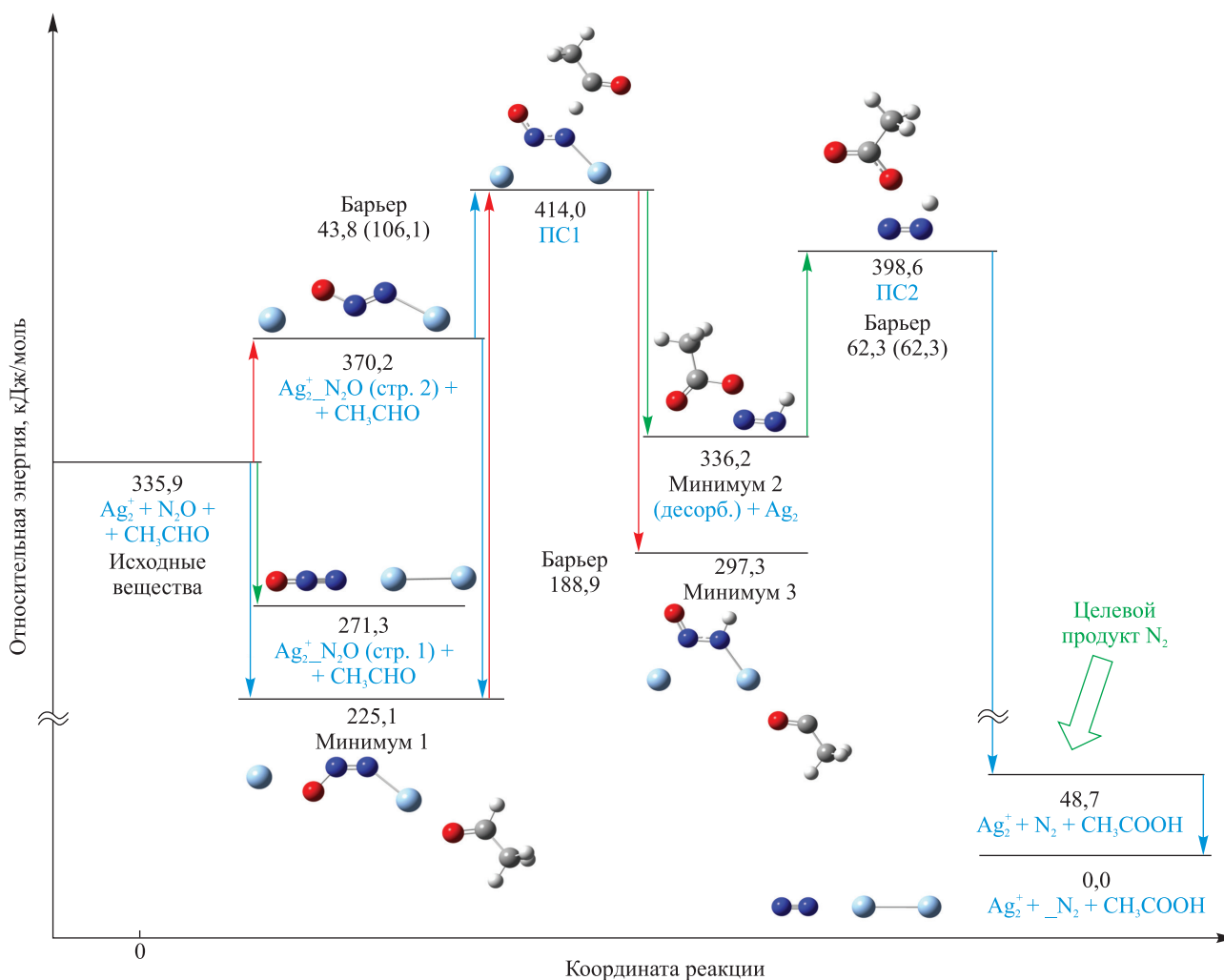


Рис. 4. Энергетическая диаграмма реакции восстановления  $N_2O$  до  $N_2$  в случае катализаторов с высоким содержанием серебра на примере каталитических центров  $Ag_2^+$ . В скобках указаны величины барьеров аналогичных процессов на каталитических центрах  $Ag_2$ .

Fig. 4. Energy diagram of the reaction of  $N_2O$  reduction to  $N_2$  on catalysts with high silver concentration on  $Ag_2^+$  catalytic centers. Barrier values of analogous processes on  $Ag_2$  catalytic centers are provided in brackets.

Полученные данные согласуются с экспериментом [2–4] и подтверждают выдвинутую нами гипотезу об изменении механизма реакции при увеличении концентрации серебра в катализаторе. Кроме упомянутых ранее различий с точки зрения кинетики обоих механизмов, дополнительным фактором, объясняющим закономерности изменения количеств побочного продукта процесса, выступает взаимодействие  $N_2O$  и угарного газа с образованием молекулярного азота. Так, в случае катализаторов с низким содержанием серебра при образовании  $N_2O$  побочным продуктом реакции всегда является  $CO$ , причем важно, что в момент образования эти молекулы пространственно сближены (адсорбированы на соседних участках поверхности катализатора), что делает возможным их взаимодействие. Протекание



данной реакции также способствует уменьшению количества  $N_2O$  в конечной газовой смеси и, соответственно, приводит к повышению содержания  $N_2$ . В случае же катализаторов с высокой концентрацией серебра молекулы  $N_2O$  образуются в газовой фазе, и их столкновение с молекулами  $CO$  с последующей реакцией гораздо менее вероятно.

Как уже отмечалось, предложенный механизм с участием изоцианатов может реализовываться не только на одиночных атомах или катионах серебра, но и на более крупных кластерах. Расчеты энергетических характеристик соответствующего механизма были проведены на димерах серебра. В целом результаты расчетов на димерах качественно похожи на диаграмму, представленную на рис. 2. Для исследования возможной конкуренции двух механизмов реакции на димерах серебра сравнивались активационные барьеры стадий образования  $N_2O$ . Так, в случае  $Ag_2^+$  рассчитанный барьер для реакции с участием димера  $NO$  составляет 51,8 кДж/моль, а для параллельных реакций с участием изоцианатов – 147,2 и 102,4 кДж/моль. Для  $Ag_2$  аналогичные барьеры равны 70,0; 105,0 и 68,1 кДж/моль соответственно. Таким образом, как для нейтральных, так и для катионных димеров серебра при одинаковой доступности исходных реагентов реакция с участием димеров  $NO$  протекает быстрее и, как следствие, ее преимущественный продукт ( $N_2O$ ) преобладает в конечной газовой смеси. Кроме того, более медленный процесс с участием изоцианатов включает большее число стадий, что также приводит к уменьшению количества целевого продукта  $N_2$ .

### Заключение

Впервые предложены механизмы восстановления  $NO$  на катализаторах  $Ag/Al_2O_3$  с различным содержанием серебра. Теоретическое исследование этих механизмов подтвердило их реализуемость, а также позволило объяснить экспериментально наблюдаемую корреляцию состава продуктов реакции и состава и строения катализатора. Показано, что в зависимости от концентрации серебра в катализаторе и, как следствие, строения каталитического центра изменяется преимущественный механизм реакции. Так, в случае преобладания отдельных атомов или ионов серебра на поверхности катализатора механизм реакции таков, что процессы образования  $N_2O$  и  $N_2$  параллельны и конкурируют между собой. При этом активационный барьер реакции образования азота ниже, что и обуславливает преобладание последнего среди продуктов реакции. В случае катализаторов с высокой концентрацией серебра, на поверхности которых преобладают небольшие кластеры серебра, происходит последовательное восстановление  $NO$  сначала до  $N_2O$ , а затем до  $N_2$ . При этом промежуточное образование  $N_2O$  осуществляется в газовой фазе. Пространственная удаленность  $N_2O$  от поверхности катализатора, невыгодность его адсорбции в нужной для образования  $N_2$  конформации, а также большие величины барьеров реакции восстановления  $N_2O$  до  $N_2$  обуславливают образование в этом случае значительных количеств побочного продукта  $N_2O$ .

Полученные данные являются значимыми как для понимания механизма реакции восстановления оксидов азота, так и для дальнейшего поиска путей управления процессом на практике в целях создания более эффективных катализаторов. Кроме того, результаты настоящей работы будут использоваться нами для последующего изучения механизма процесса, включающего теоретическое исследование предложенных реакционных схем с учетом подложки.

### Библиографические ссылки / References

1. Ukisu Y, Miyadera T, Abe A, Yoshida K. Infrared study of catalytic reduction of lean  $NO_x$  with alcohols over alumina-supported silver catalyst. *Catalysis Letters*. 1996;39(3–4):265–267. DOI: 10.1007/BF00805593.
2. Son IH, Kim MC, Koh HL, Kim KL. On the promotion of  $Ag/\gamma-Al_2O_3$  by Cs for the SCR of  $NO$  by  $C_3H_6$ . *Catalysis Letters*. 2001;75(3–4):191–197. DOI: 10.1023/A:1016796022644.
3. Shimizu KI, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. Silver-alumina catalysts for selective reduction of  $NO$  by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001;30(1–2):151–162. DOI: 10.1007/s11705-019-1847-7.
4. Deng H, Yu Y, Liu F, Ma J, Zhang Y, He H. Nature of Ag species on  $Ag/\gamma-Al_2O_3$ : a combined experimental and theoretical study. *ACS Catalysis*. 2014;4(8):2776–2784. DOI: 10.1021/cs500248a.
5. Matulis VE, Ragoyja EG, Ivashkevich OA, Lyakhov DA, Michels D. DFT study of no reduction process on  $Ag/\gamma-Al_2O_3$  catalyst: some aspects of mechanism and catalyst structure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;125(1):419–426. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08417.
6. Ragoyja EG, Matulis VE. Effective approach to theoretical investigations of heterogeneous catalytic processes on metal oxides. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov readings – 2021: book of abstracts of 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education; 2021 April 13–14; Minsk, Belarus* [Internet]. Minsk: Belarusian State University; 2021 [cited 20.05.2021]. p. 55. Available from: <http://surl.li/acdtz>.



7. Glendening ED, Halpern AM. *Ab initio* calculations of nitrogen oxide reactions: formation of  $N_2O_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ , and  $N_4O_2$  from NO,  $NO_2$ ,  $NO_3$ , and  $N_2O$ . *The Journal of Chemical Physics*. 2007;127(16):164307. DOI: 10.1063/1.2777145.

8. Burch R, Breen JP, Meunier FC. A review of the selective reduction of  $NO_x$  with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002;39(4):283–303. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00118-2.

9. Eränen K, Lindfors LE, Klingstedt F, Murzin DY. Continuous reduction of NO with octane over a silver/alumina catalyst in oxygen-rich exhaust gases: combined heterogeneous and surface-mediated homogeneous reactions. *Journal of Catalysis*. 2003;219(1): 25–40. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00195-7.

Получена 28.04.2021 / принята 02.07.2021.  
Received 28.04.2021 / accepted 02.07.2021.



УДК 577.117.2+577.151.63+577.112;004.942

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОБЕНЗОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРАЗИНА И АНИЛИНА С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ *IN SILICO* И *IN VITRO*

Я. В. ФАЛЕТРОВ<sup>1),2)</sup>, В. С. КАРПУШЕНКОВА<sup>2)</sup>, В. А. ЗАВАЛИНИЧ<sup>2)</sup>, П. С. ЯКОВЕЦ<sup>2)</sup>,  
А. Д. ШКРЕДОВА<sup>2)</sup>, В. М. ШКУМАТОВ<sup>1),2)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Рассматривается альбумин как глобулярный белок плазмы крови млекопитающих, который участвует в транспорте гидрофобных метаболитов и некоторых лекарств. Описываются синтез и результаты взаимодействия бычьего сывороточного альбумина *in silico* (докинг) и *in vitro* (спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование) и четырех новых 7-нитробензоксадиазол-4-ил (NBD) производных анилина и пиперазина. Экспериментальная кажущаяся константа диссоциации для NBD-этиниланилина 4 составила приблизительно 10 мкмоль/л. На основании исследований, посвященных связыванию различных соединений с альбумином, проводятся оценки новых потенциальных лекарств или флуоресцентных проб для использования *in vivo*.

**Ключевые слова:** альбумин; флуоресценция; нитробензоксадиазол; докинг.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганхимия» (№ гос. регистрации 20210560).

### Образец цитирования:

Фалетров ЯВ, Карпушенкова ВС, Завалинич ВА, Яковец ПС, Шкредова АД, Шкуматов ВМ. Взаимодействие нитробензоксадиазольных производных пиперазина и анилина с бычьим сывороточным альбумином *in silico* и *in vitro*. Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2021; 2:25–35 (на англ.).  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-25-35>

### For citation:

Faletrov YV, Karpushenkova VS, Zavalinich VA, Yakovets PS, Shkredava AD, Shkumatov VM. Interaction of nitrobenzoxadiazole derivatives of piperazine and aniline with bovine serum albumine *in silico* and *in vitro*. Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2021;2:25–35.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-25-35>

### Авторы:

**Ярослав Вячеславович Фалетров** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов<sup>1)</sup>, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.  
**Вероника Сергеевна Карпушенкова** – студентка химического факультета. Научный руководитель – Я. В. Фалетров.  
**Виктория Алексеевна Завалинич** – студентка химического факультета. Научный руководитель – Я. В. Фалетров.  
**Полина Сергеевна Яковец** – студентка химического факультета. Научный руководитель – Я. В. Фалетров.  
**Анастасия Дмитриевна Шкредова** – студентка химического факультета. Научный руководитель – Я. В. Фалетров.  
**Владимир Макарович Шкуматов** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов<sup>1)</sup>, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.

### Authors:

**Yaroslav V. Faletrov**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of biochemistry of drugs<sup>a</sup> and associate professor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.  
[yaroslav82@tut.by](mailto:yaroslav82@tut.by)  
**Veronika S. Karpushenkova**, student at the faculty of chemistry.  
**Viktoryia A. Zavalinich**, student at the faculty of chemistry.  
**Polina S. Yakovets**, student at the faculty of chemistry.  
**Anastasia D. Shkredava**, student at the faculty of chemistry.  
**Vladimir M. Shkumatov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (biology), full professor; chief researcher at the laboratory of biochemistry of drugs<sup>a</sup> and professor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.





## INTERACTION OF NITROBENZOXADIAZOLE DERIVATIVES OF PIPERAZINE AND ANILINE WITH BOVINE SERUM ALBUMINE *IN SILICO* AND *IN VITRO*

Y. V. FALETROV<sup>a, b</sup>, V. S. KARPUSHENKOVA<sup>b</sup>, V. A. ZAVALINICH<sup>b</sup>, P. S. YAKOVETS<sup>b</sup>,  
A. D. SHKREDAVA<sup>b</sup>, V. M. SHKUMATOV<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: Y. V. Faletrov (yaroslav82@tut.by)

Albumin is a globular protein of plasma of mammalian blood participating in transport of hydrophobic metabolites and drugs. Thus, studies devoted to its binding are valuable as a part of evaluation of new potential drugs or fluorescent probes for *in vivo* usage. Here we describe results concerning synthesis and bovine serum albumin binding assay both *in silico* (docking) and *in vitro* (spectrophotometric and spectrofluorimetric titrations) for four new 7-nitrobenzoxadiazol-4-yl (NBD) derivatives of aniline and piperazine. Experimental dissociation constant for NBD-ethynylaniline **4** was calculated to be about 10  $\mu\text{mol/L}$ .

**Keywords:** bovine serum albumin; fluorescence; nitrobenzoxadiazoles; docking.

**Acknowledgements.** The work was supported by governmental program of scientific researches «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (reg. No. 20210560).

### Introduction

Albumin is the most abundant water-soluble protein found in blood plasma (~60 %) of total blood plasma proteins. Its functions are related with transport of small drug molecules, bile-salt, hormones, vitamins, metal ions as well as the maintenance of oncotic pressure between blood vessels and tissues (e. g., see [1; 2]). Thus, it is quite important to evaluate interactions of both new drug-like molecules and potential fluorescent molecular probes pretending to be used *in vivo* with the protein. For this purposes human serum albumin (HSA) and bovine serum albumin (BSA) are commercially available. HSA is very similar with BSA (they are both about 66–68 kDa, HSA and BSA have 585 and 583 amino acid residues, respectively, they share about 76 % homology between their single polypeptide chains and have similar 3D structure) [1; 2]. Thus, BSA is often used initially because it is more available. A lot of various fluorescent compounds have been tested with the albumins and 7-nitrobenzoxadiazol-4-yl (NBD) derivatives are among them. Development of fluorescent probes or labeled bioactive compounds via functionalisation of some bioactive molecules (drugs, metabolites) using derivatisation with commercially available NBD-chloride is a good abundant decision because of NBD small size (for NBD-NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 17 atoms, two cycles, ~0.5 nm<sup>3</sup>), microenvironment sensitivity, robust synthetic protocols for amines labeling, good fluorescence properties (blue light excitation, more than 50 nm Stokes shift, moderate quantum yields). NBD derivatives, which were tested with BSA or HSA, include NBD-C12 fatty acid (NBD derivative of  $\omega$ -aminolauric acid) [3], cholic acid labeled with NBD at positions C3 and C7 [4], NBD-butylamine [2] and homologues C2–C12 as well as benzylamino-NBD [5]. In a pioneering work [1] determined two principle sites of compounds' binding with HSA, Sudlow sites I and II. Sudlow site I is localised in subdomain IIA and its marker drug is warfarin (residues TYR150, LYS195, LYS199, HIS242, HIS288, ARG257 and its single TRP214 close to it; e. g., see structure PDB 2bxd), whereas Sudlow site II is localised in subdomain IIIA and its marker drug is ibuprofen (residues TYR411, LEU430, LEU407, LEU453, ARG410, PHE488, ARG485; e. g., see PDB structure 2bxg) [6]. Analogously, in the BSA case, its Sudlow site I includes ARG194, ARG198, HIS241, TYR149, ARG256, HIS287 and its both TRP213 and TRP134 are close to the site; BSA's Sudlow site II includes LEU452, PHE487, TYR410, LYS413, ARG409, LEU429 [6]. Notably that NBD-C12 fatty acid was reported to have a new binding site to be different from Sudlow sites I and II exhibiting 1 : 1 stoichiometry [3], 7-heptylamino-NBD was reported to compete with ibuprofen (Sudlow site II marker) [5] and a modern paper in «Scientific Reports» states the similar effective competition for buthylamino-NBD [2]. But to the best of our knowledge there are no publications describing interactions of albumins with NBD derivative of N-acylpiperazine or aniline. Being encouraged by the fact and the papers mentioned above we have decided to test NBD derivatives of the type mentioned as potential BSA ligands.

## Experimental section

Piperazine, bromoacetyl bromide, pyridine (Py), 7-nitrobenzoxadiazol-4-yl chloride (NBD-Cl), 3-ethynylaniline, hexanoic anhydride and methacryloyl chloride, ninhydrine, silica gel for chromatography, acetone- $d_6$  were from *Sigma-Aldrich* (USA).  $\text{NaHCO}_3$  (*Bashkir Soda Company*, Russia), acetonitrile (AcN), methanol (MeOH) (*Merck*, USA) were used. Synthesis of the compounds was done as described below (fig. 1).

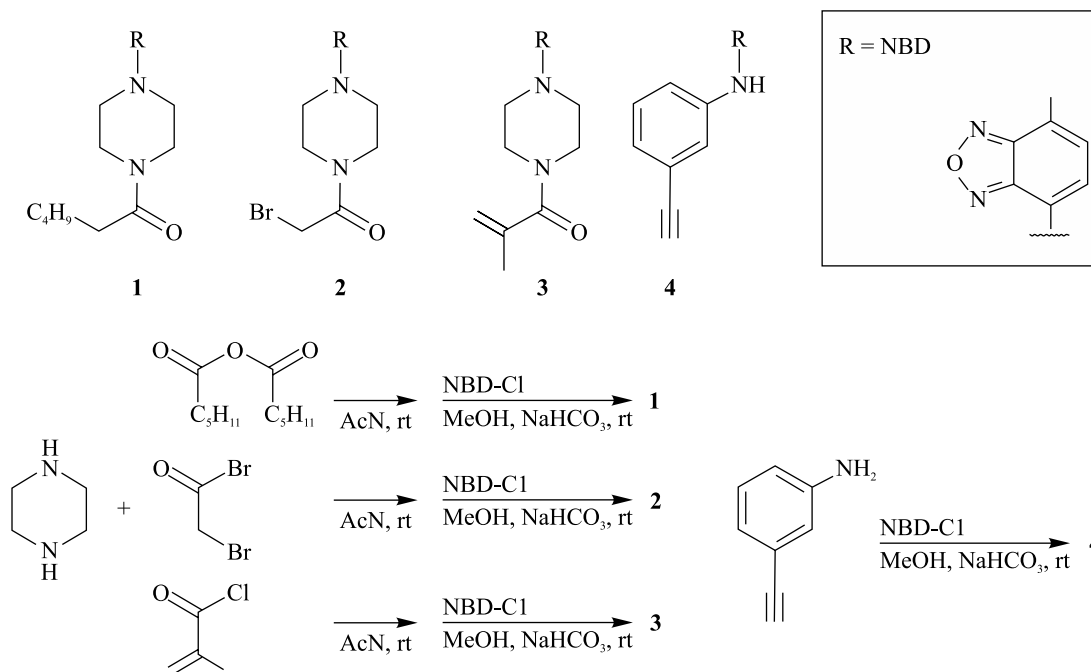


Fig. 1. Structures and schemes of one-pot synthesis of N-acylated NBD-piperazines (1–3) and NBD-ethynylaniline (4); rt – room temperature

Briefly, N-acylated NBD-piperazines (1–3) were prepared *via* dropwise addition of diluted (2–5 mg/mL, 1.05 eq) acetonitrilic solutions of corresponding anhydrides to acetonitrilic solution of piperazine (20 mg/mL, 1 eq) within 10 min at room temperature. After piperazine consumption according to thin layer chromatography (TLC) with ninhydrine and heat development,  $\text{NaHCO}_3$  (3 eq) and NBD-Cl in MeOH (5 mg/mL, 1 eq) were added. The mixtures were stirred 15–30 min until NBD-Cl consumption according to TLC. Then solvents were removed from the synthetic mixtures and the products were purified using column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , gradient of benzene and acetone) by collecting orange fractions with green fluorescence followed by solvent removal using rotary evaporator. Yields were within 40–60 % giving the products as brown-reddish solids. NBD-ethynylaniline 4 was synthesised and purified in the similar manner (see fig. 1) with yield 70 % as a brown-reddish solid.

Mass-spectrometric analysis was carried out using LCMS-2020 (*Shimadzu*, Japan) system as described [7] using MeOH both as the eluent and for sample dilution. Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis of 4 was performed on Bruker Avance 500 MHz instrument (Germany) as noted below.

Compound 1, 1-hexanoyl-4-(7-nitrobenzo[c][1,2,5]oxadiazol-4-yl)piperazine, ESI-MS:  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  for  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_4^+$ ; calculated 348.17. Compound 2, 1-bromoacetyl-4-(7-nitrobenzo[c][1,2,5]oxadiazol-4-yl)piperazine, ESI-MS:  $m/z$  449.9  $[\text{M} + \text{Br}]^+$  for  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_4\text{Br}_2$ ; calculated 449.92. Compound 3, 1-methacryloyl-4-(7-nitrobenzo[c][1,2,5]oxadiazol-4-yl)piperazine, ESI-MS:  $m/z$  318.0  $[\text{M} + \text{H}]^+$  for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_4^+$ ; calculated 318.12. Compound 4, N-(3-ethynylphenyl)-7-nitrobenzo[c][1,2,5]oxadiazol-4-amine, ESI-MS:  $m/z$  279  $[\text{M} - \text{H}]^-$  for  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3^-$ ; calculated 279.03;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ ) chemical shift 8.48 (d,  $\text{CH}=\text{C}-\text{NO}_2$ ), 7.60 (dd,  $\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-$ ), 7.16–7.20 (m,  $-\text{CH}-$  benzene), 5.15 (s,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$  alkyne).

Docking was done as described [8] using *AutoDock Vina* [9] software. Grid centers for all calculations were  $7 \times 7 \times 7 \text{ nm}^3$  with their centers at geometrical centers of correspondent proteins, exhaustiveness was set to 20, five structures of BSA (PDB codes 3v03, 4f5s, 4jk4, 4or0, 6qs9) were used. Values of energy of binding ( $E_{\text{bind}}$ ) and the amino acids surrounding of ligands have been tabulated. Phospholipid membrane permeability was also estimated *in silico* using PerMM server (<https://permm.phar.umich.edu/server>); if logarithmic values calculated are more than  $-4.35$  for a compound, it is considered as membrane permeable [10]. Lipophilicity was also evaluated *in silico* as logP values computed using *Hyperchem 7.0*.



Fluorescence and absorbance spectra were recorded using spectrofluorimeter Solar SM2203 (Solar, Belarus) operated at default parameters excepting slits were 10 nm; emission spectra were recorded using excitation at both 295 nm (BSA) and 460 nm (NBD). Titrations were performed using 10  $\mu\text{mol/L}$  bicarbonate buffer; compounds were added in ethanol.

## Results and discussion

Four new (according to Pubchem database identity search) fluorescent NBD derivatives were synthesised to be evaluated as potential molecular probes or fragments (synthetic blocks) of such compounds. As individual probes, besides fluorescence due to NBD-N< motif, they possess groups which could promote membrane binding (see fig. 1, **1** and **4**), cytochromes P450 inactivation [11; 12] (**4**), reaction with biological thiols *via*  $\text{S}_{\text{N}}2$  substitution (**2**) or Michaelis type addition (**3**). To impact on evaluation of biological properties of the compounds we have decided to perform few *in silico* computations and to test *in vitro* their ability to bind with BSA. *In silico* computed logP values and membranes permeability data are shown in table 1.

Table 1

*In silico* computed logP values and membranes permeability data

| Compound,<br>brutto-formula                                                 | Free energy of<br>binding (DOPC*),<br>kcal/mol | Log of permeability coefficient |           |                        | LogP |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|-----------|------------------------|------|
|                                                                             |                                                | BLM*                            | BBB* (Po) | CACO <sub>2</sub> (Po) |      |
| <b>1</b> , C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>    | −4.73                                          | −0.44                           | −3.05     | −3.59                  | 2.81 |
| <b>2</b> , C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Br | −3.88                                          | −1.67                           | −3.48     | −3.91                  | 0.94 |
| <b>3</b> , C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>    | −4.05                                          | −1.08                           | −3.28     | −3.76                  | 2.03 |
| <b>4</b> , C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>     | −4.57                                          | 0.27                            | −2.80     | −3.41                  | 3.06 |
| NBD-Bu [2]                                                                  | −5.03                                          | 1.03                            | −2.53     | −3.21                  | 2.41 |

\*For detail see [10].

Comparison of logP values and computed free energy of binding (DOPC) allow to guess that **1**, **3** and **4**, but not **2** have good chances to be bound in a hydrophobic protein civility or membrane; phospholipid bilayer permeability parameters are moderate and NBD-Bu [2] together with **4** demonstrate the best values in the structure under discussion.

To rationalise further experimental BSA titrations we performed *in silico* docking computations with five BSA structures. The results are summarised in table 2.

The data obtained demonstrated that all the compounds can likely be bound with BSA in sites different from classical Sudlow sites I and II. According to modelling with two of fifth structures (4f5s and 4or0) **3** and **4** can be bound close to Sudlow sites I TYR149 and the nearest TRP213 allowing fluorescence resonance energy transfer (FRET) from excited TRP to NBD moiety of the molecules. Also the smallest  $E_{\text{bind}}$  values (−10.9 to −9.1 kcal/mol) were computed for **4** and **3**. It is good in comparison with the value reported for NBD-Bu (−7.32  $\mu\text{mol/L}$ ) [2]. It should be noted that the docking poses differ considerably for different BSA structures highlighting multiple options of BSA to bind of the compounds; the computed binding sites for **3** and **4** (BSA structure with PDB code 4f5s) are shown below (fig. 2).

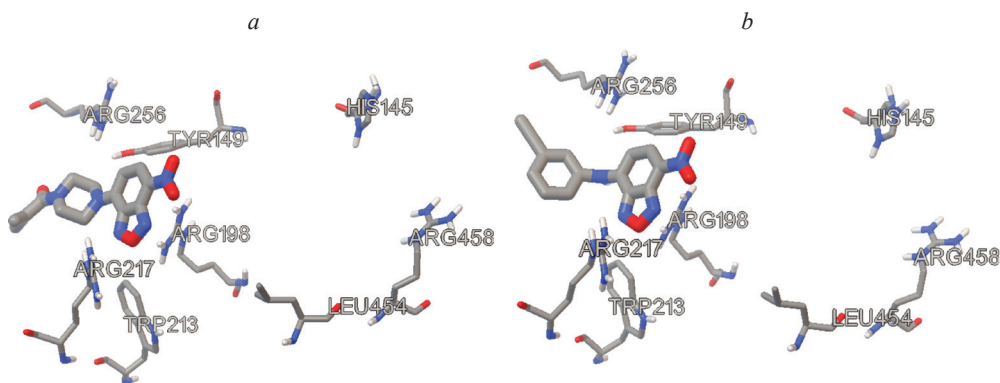


Fig. 2. *In silico* calculated positions of **3** (a) and **4** (b) in a site of BSA  
carbon, nitrogen and oxygen atoms are depicted with gray, blue and red, respectively.  
Additionally, amino acids' residues names and positions are indicated

Table 2

**$E_{\text{bind}}$  values and computed amino acid surroundings  
for compounds 1–4 *in silico* interactions with BSA structures**

| PDB code | Compound | $E_{\text{bind}}$ , kcal/mol / amino acids residues                                                            |
|----------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3v03     | <b>1</b> | –8.5 / ASP108; ARG144; HIS145; ARG458; ARG196; <b>TYR147</b> ; LEU189; ILE455; <b>TYR451</b> ; LYS431; VAL432  |
|          | <b>2</b> | –8.3 / ASP108; ARG144; HIS145; ARG458; <b>TYR147</b> ; ARG196; LEU189; ILE455; LYS431                          |
|          | <b>3</b> | –9.1 / HIS145; ARG458; ASP108; ARG144; <b>TYR147</b> ; ARG196; PRO146; LEU189; ILE455; LYS431                  |
|          | <b>4</b> | –9.1 / LEU326; GLU353; LYS350; LEU346; VAL481; LEU330; GLY327; VAL215; LYS211; ASP323; ARG208                  |
| 4f5s     | <b>1</b> | –8.9 / ARG144; HIS145; ARG458; PRO146; <b>TYR147</b> ; ARG196; LEU189; ARG435; ILE455; <b>TYR451</b> ; LEU454  |
|          | <b>2</b> | –8.6 / ARG435; ILE455; LYS431; <b>TYR451</b> ; ARG458; HIS145; LEU189; ASP108; ARG196                          |
|          | <b>3</b> | –9.8 / ARG198; ARG256; <b>TYR149</b> ; ARG217; ARG194; <b>TRP213</b> ; HIS241; LEU237; LEU259; LEU218; ILE263  |
|          | <b>4</b> | –9.6 / LEU237; LEU218; ARG256; LEU259; ILE263; <b>TYR149</b> ; HIS241; ARG198; ARG194; ARG217; <b>TRP213</b>   |
| 4jk4     | <b>1</b> | –8.9 / ASP108; ARG144; HIS145; ARG458; ARG196; <b>TYR147</b> ; GLU424; LEU189; ILE455; <b>TYR451</b> ; GLU186  |
|          | <b>2</b> | –8 / LYS431; GLU424; LEU189; ALA193; <b>TYR451</b> ; HIS145; ARG458; ASP108; ARG144; ARG196; <b>TYR147</b>     |
|          | <b>3</b> | –9.2 / HIS145; ARG458; ASP108; ARG144; ARG196; ALA193; <b>TYR147</b> ; LEU189; GLU424; <b>TYR451</b>           |
|          | <b>4</b> | –10 / PHE550; LYS524; LEU528; MET547; LEU531; VAL546; PHE508; PHE506; PHE501; VAL575; LEU574                   |
| 4otr0    | <b>1</b> | –8.3 / ILE455; LEU454; ARG458; LEU189; ARG435; THR190; HIS145; ASP108; ARG144; ASP111; LEU112                  |
|          | <b>2</b> | –9.1 / ARG194; ARG198; <b>TRP213</b> ; <b>TYR149</b> ; ARG256; HIS241; LEU259; LEU218; LEU237; PHE222; ILE289  |
|          | <b>3</b> | –9.8 / LEU189; LYS431; ARG435; THR190; ALA193; GLU186; ARG458; SER192; HIS145; ARG196; ASN457                  |
|          | <b>4</b> | –10.4 / LEU346; LEU480; ALA209; <b>TRP213</b> ; VAL481; LYS350; LEU197; ARG198; ARG194; VAL342; ASP450         |
| 6qs9     | <b>1</b> | –8.2 / HIS145; ARG458; ARG144; ASP108; GLU424; ARG196; ASP111; LEU112; LYS114; LEU115; ARG185                  |
|          | <b>2</b> | –8.4 / ARG144; HIS145; SER192; ARG458; GLU424; PRO110; LEU189; ARG435; ILE455; <b>TYR451</b> ; LEU454          |
|          | <b>3</b> | –10.9 / <b>TYR149</b> ; ARG256; ARG198; ARG217; ARG194; <b>TYR156</b> ; HIS241; LEU237; LEU259; LEU218; ILE263 |
|          | <b>4</b> | –9.7 / <b>TYR149</b> ; HIS241; ARG256; LEU237; ILE289; LEU259; ILE263; ARG198; ARG217; <b>TYR156</b> ; ARG194  |



Notably, that **2** and **3** can be attached covalently to thiol of surface exposed Cys34 – the single of 35 cysteine of BSA, which do not form intermolecular —S—S— bridge, but it might be in sulfenic acid state [13; 14].

To estimate BSA binding *in vitro* fluorescence titrations were done to determine intrinsic BSA fluorescence (due to two TRP and twenty TYR residues) as well as change in NBD group fluorescence which can differ upon binding to hydrophobic BSA sites. The data obtained indicate on effective intrinsic fluorescence quenching for **4** (fig. 3).

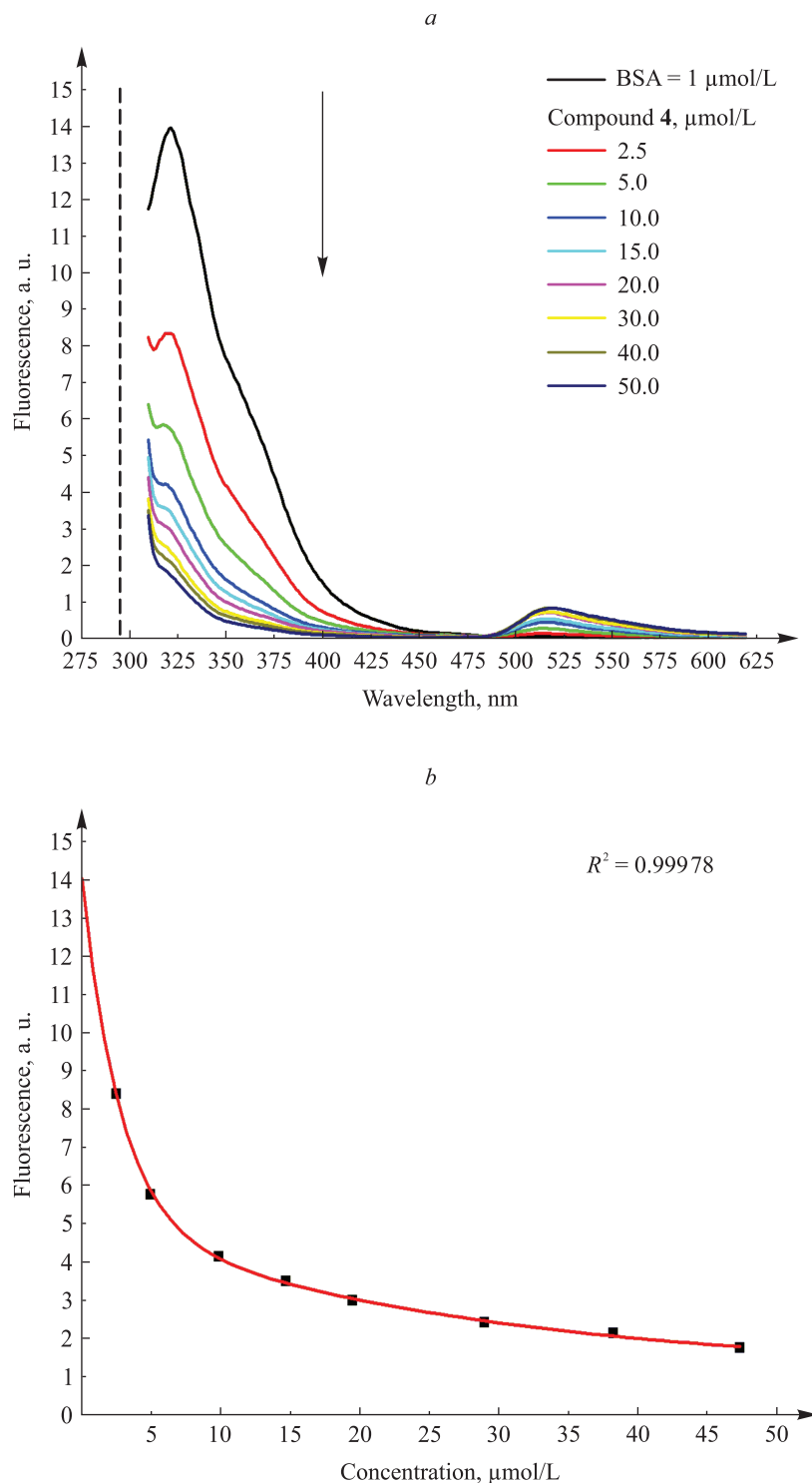


Fig. 3. Decrease of BSA (1  $\mu\text{mol/L}$ ) intrinsic fluorescence (excitation at 295 nm, depicted by dashed line) during direct titration by **4** (2.5–50.0  $\mu\text{mol/L}$ ): spectra overlaid (*a*); values for emission at 332 nm vs concentration of **4** fitted with 1 : 1 binding equation (exponential decay) (*b*)

Direct titration curves demonstrated saturation at 50  $\mu\text{mol/L}$  of **4** at 1  $\mu\text{mol/L}$  of BSA with apparent dissociation constant ( $K_d$ ) value  $\sim 10$   $\mu\text{mol/L}$  (data not shown). Moreover, increase of fluorescence of **4** at increasing concentration of BSA was also detected using excitation both at 460 nm (NBD group-dependent) and 295 nm (dependent on TRP and TYR residues) as it is shown in fig. 4.

The results indicate that **4** is a good ligand for BSA which can bind close to Sudlow site I with  $K_d$  value  $\sim 10$   $\mu\text{mol/L}$ , but quite high in comparison with the reported value for NBD-Bu ( $\sim 1.2$   $\mu\text{mol/L}$ , reciprocal to association constant binding constant,  $K_a = 8.3 \cdot 10^5$  L/mol) [2].

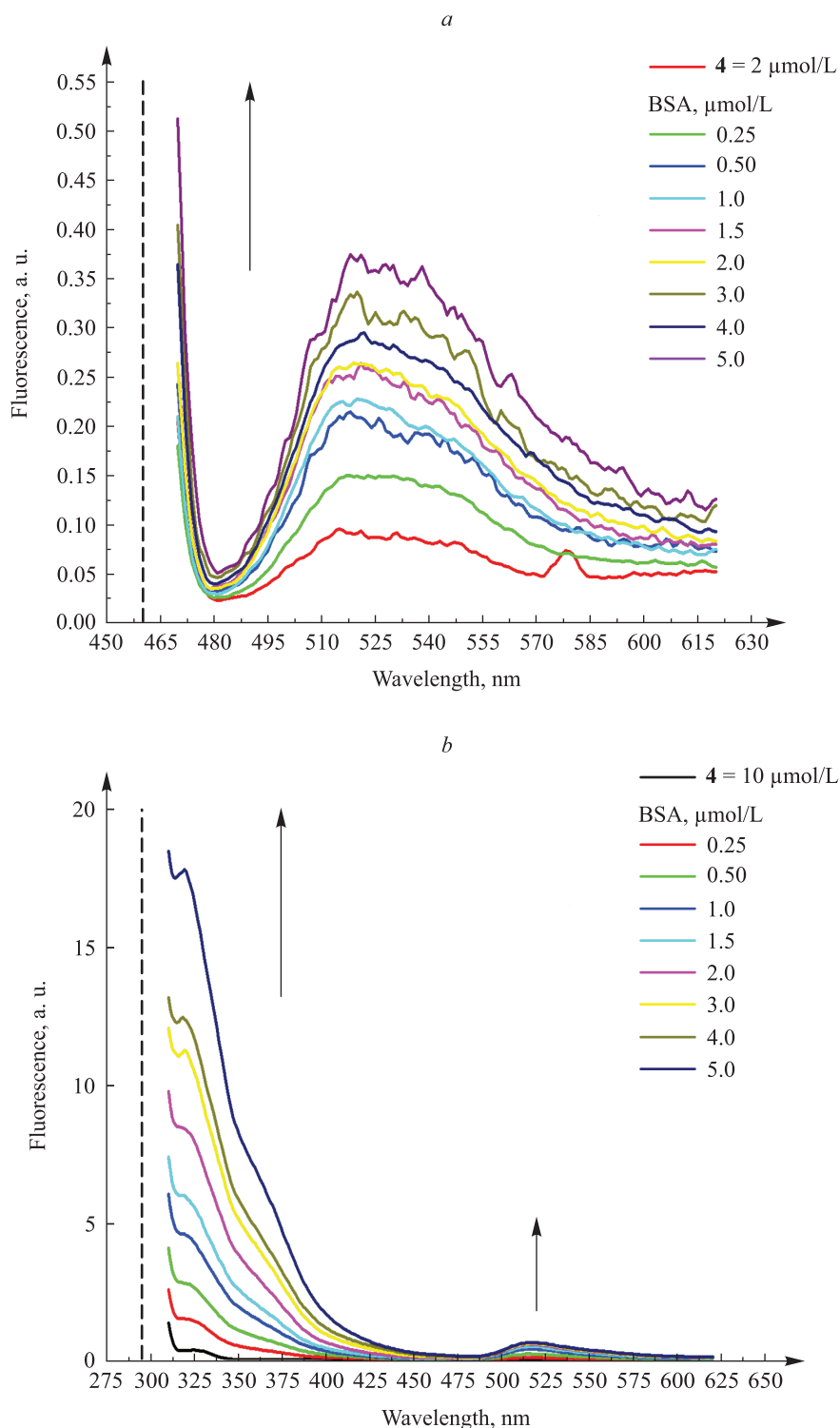


Fig. 4. Increase of **4** fluorescence at 530 nm (excitation at 460 nm (a) and 295 nm (b), depicted by dashed lines) during inverse titration by BSA (2.5–5.0  $\mu\text{mol/L}$ )



The same tests were done for the rest of compounds and some resulting spectra are depicted in fig. 5 and 6. Fluorescence was increased during titration of **1** with BSA (see fig. 5, *a*), but without considerable saturation at 5-fold excess of the protein. Also no signal at 530 nm appeared during the inverse titration using excitation at 295 nm (see fig. 5, *b*) reflecting the lack of fluorescence resonance energy transfer from BSA TRP and TYR residues to NBD of **1**. In general, aliphatic piperazine-based **1**, **2** and **3** demonstrated no increase of their fluorescence at BSA addition and excitation at 295 nm indicating worse ability to FRET in comparison with aromatic aniline **4**.

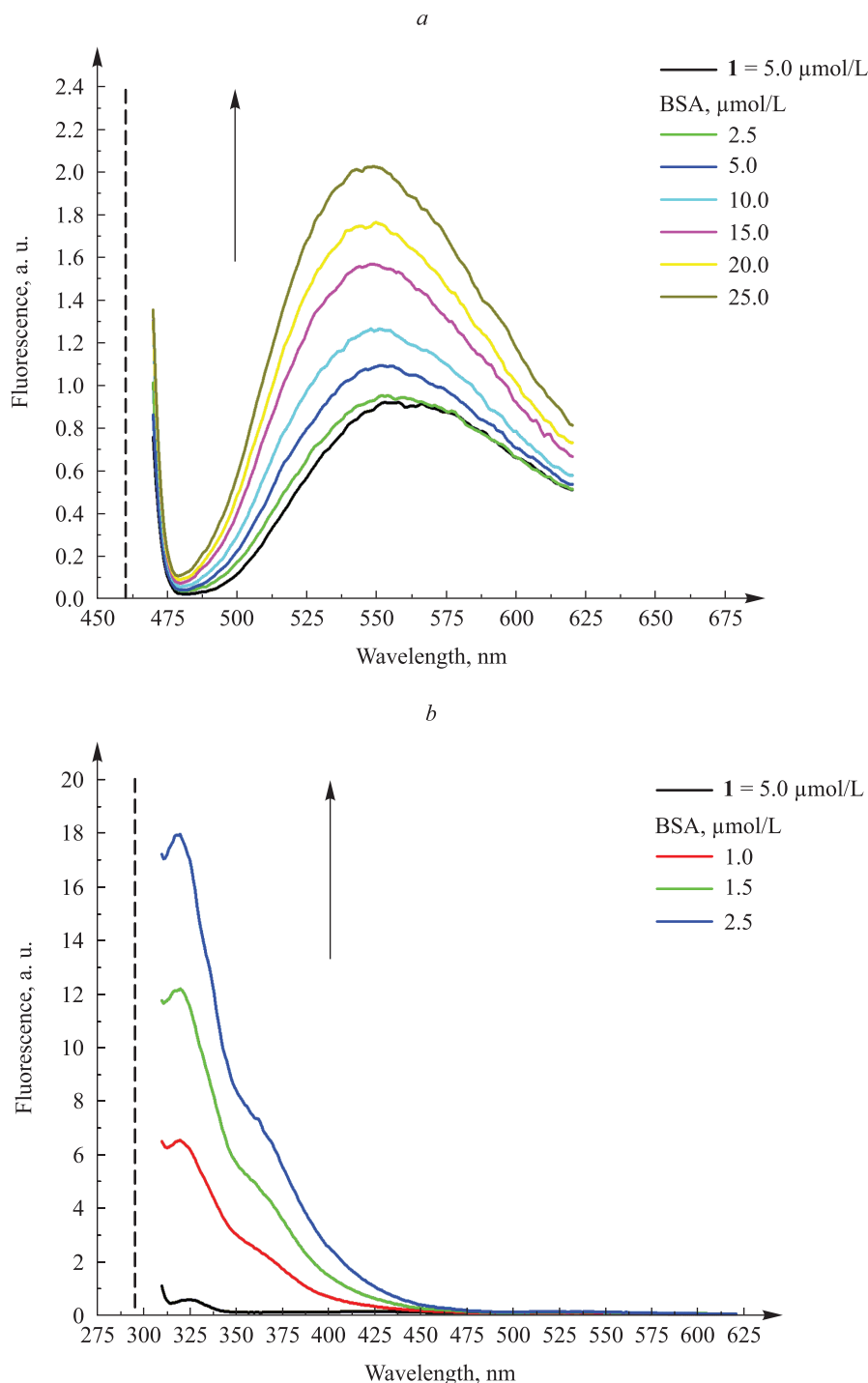


Fig. 5. Fluorescence spectra obtained at BSA interaction with **1** (reverse titration):  
increase of fluorescence of **1** (excitation at 460 nm)  
during titration of the compound with BSA reflecting binding in a hydrophobic site of the protein (*a*);  
negligible increase of **1** fluorescence (excitation at 295 nm)  
during titration of the compound with BSA reflecting distant localisation  
of its NBD group from TRP and (or) TYR residues (*b*)

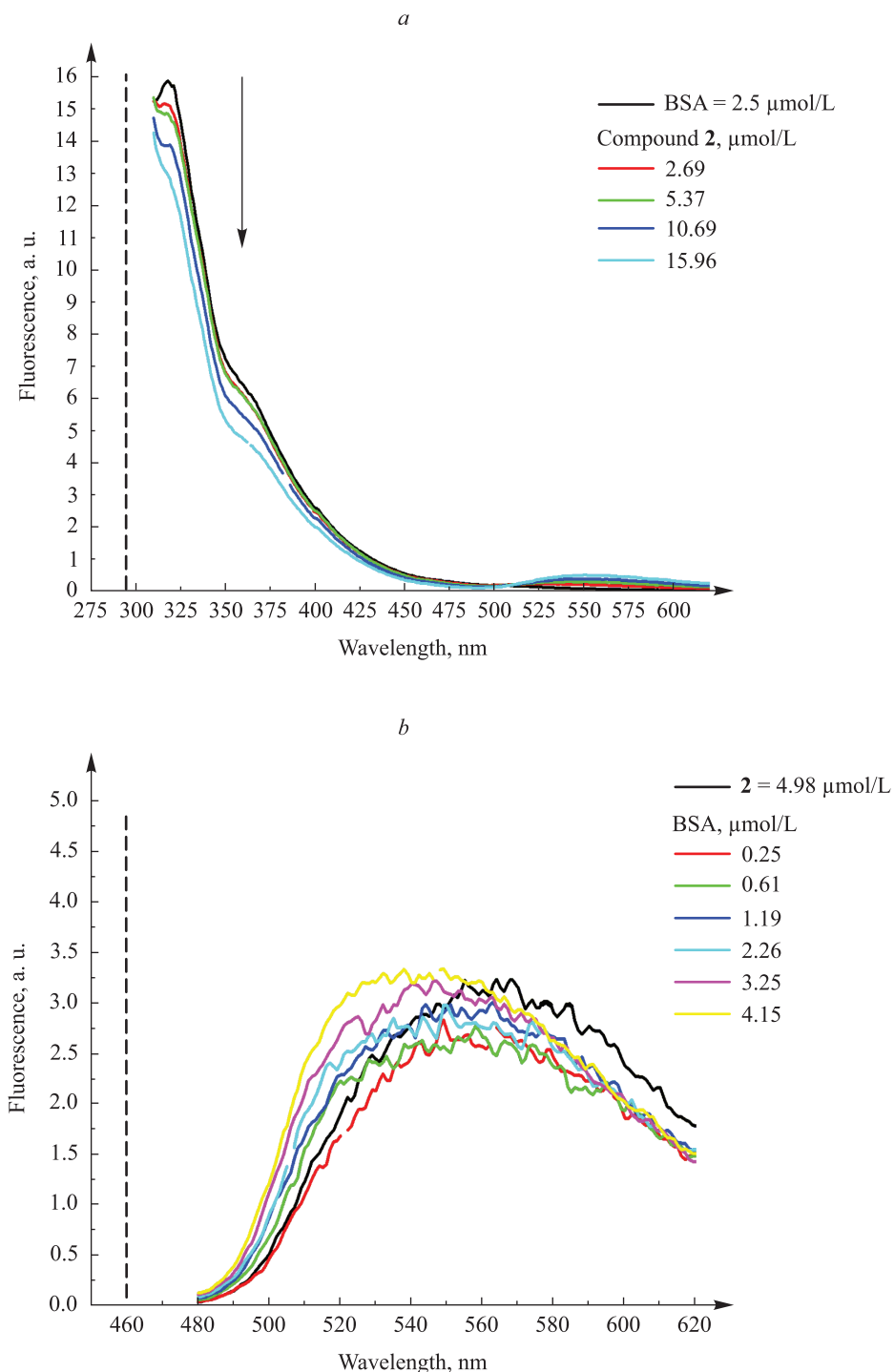


Fig. 6. Fluorescence spectra obtained at BSA interaction with **2**: moderate decrease of BSA fluorescence (excitation at 295 nm) during titration of the protein with **2** (direct titration) (a); negligible increase of **2** fluorescence (excitation at 460 nm) during titration of the compound with BSA (inverse titration) (b)

For **2** (see fig. 5) and **3** (data not shown) small decrease of BSA fluorescence were monitored at direct titration with the ligands and negligible increase of their own fluorescence (excitation at 460 nm) during at inverse titration (BSA addition) were monitored. That could be interpreted as poor binding with BSA or binding at site of high polarity. Conversely, direct titration curves analysis demonstrates saturation with  $K_d \sim 15 \mu\text{mol/L}$  for **3**,  $K_d \sim 10 \mu\text{mol/L}$  for **2** and  $K_d \sim 20 \mu\text{mol/L}$  for **1** (data not shown). Thus, either fluorescence change of both **2** and **3** reflect their binding with BSA poorly or they are truly poor ligands for the protein. Additional test are necessary to clarify this taking into consideration potential ability of **2** and **3** to be attached to the Cys34.



## Conclusion

Studies devoted to binding of albumins, the main mammalian blood plasma protein with a drug and metabolites transport function and redox-sensitive cysteine with free thiol group, are valuable as a part of evaluation of new potential drugs or fluorescent probes pretending to be used *in vivo*. Four newly synthesised fluorescent 7-nitrobenzoxadiazole-4-yl derivatives, bearing N-acylpiperazine (bromoacetyl, metacryloyl and hexanoyl) and 3-ethynylaniline groups were synthesized as possible fluorescent probes or synthetic blocks for such compounds with yields 40–70 %. Using *in silico* computations the compounds were shown to be able to bind efficiently with bovine serum albumin with energy of binding from –8.3 to –10.9 kcal/mol and NBD-ethynylaniline **4** demonstrated affine binding close to TYR149 and TRP213. Using fluorescence titration approach **4** was found to decrease BSA fluorescence efficiently with apparent  $K_d \sim 10 \mu\text{mol/L}$  according to direct and inverse titration data. Also **1**, **2** and **3** no increase of their fluorescence at BSA addition and excitation at 295 nm indicating worse ability to FRET in comparison with **4**. Conversely, direct titration curves analysis demonstrates saturation with  $K_d \sim 15 \mu\text{mol/L}$  for **3**,  $K_d \sim 10 \mu\text{mol/L}$  for **2** and  $K_d \sim 20 \mu\text{mol/L}$  for **1**.

## Библиографические ссылки

1. Sudlow G, Birkett DJ, Wade DN. The characterisation of two specific drug binding sites on human serum albumin. *Molecular pharmacology*. 1975;11(6):824–832.
2. Dutta T, Pal K, Koner AL. Cellular metabolic activity marker via selective turn-ON detection of transporter protein using nitrobenzoxadiazole-based fluorescent reporter. *Scientific Reports*. 2020;10:4166. DOI: 10.1038/s41598-020-60954-y.
3. Wenskowsky L, Schreuder H, Derau V, Matter H, Volkmar J, Nazare M, et al. Identification and characterization of a single high-affinity fatty acid binding site in human serum albumin. *Angewandte Chemie*. 2018;57(4):1044–1048. DOI: 10.1002/anie.201710437.
4. Rohacova J, Marin ML, Miranda MA. Complexes between fluorescent cholic acid derivatives and human serum albumin. A photophysical approach to investigate the binding behavior. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(13):4710–4716. DOI: 10.1021/jp911114n.
5. Matsushita Y, Takahashi M, Moriguchi I. Binding of fluorescent 7-amino-4-nitrobenzoxadiazole derivatives to bovine serum albumin. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1986;34(1):333–339. DOI: 10.1248/cpb.34.333.
6. Belinskaia DA, Goncharov NV. Theoretical and practical aspects of albumin esterase activity. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2020;46(3):287–298. DOI: 10.1134/S1068162020030036.
7. Faletrov YaV, Efimova VS, Horetski MS, Tugaeva KV, Frolova NS, Lin Q, et al. New 20-hydroxycholesterol-like compounds with fluorescent NBD or alkyne labels: synthesis, *in silico* interactions with proteins and uptake by yeast cells. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2020;227:104850. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2019.104850.
8. Фалетров ЯВ, Гилеп КА, Фальчевская АС, Хорецкий МС, Панада ЯВ, Андриевская ЕВ и др. *In silico* моделирование взаимодействия конъюгатов изониазид-стероид с цитохромами P450 микобактерий и их превращение *in vitro* в клетках данных микроорганизмов. *Биомедицинская химия*. 2020;66(5):378–385. DOI: 10.18097/PBMC20206605378.
9. Trott O, Olson AJ. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*. 2010;31(2):455–461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
10. Lomize AL, Pogozheva ID. Physics-based method for modeling passive membrane permeability and translocation pathways of bioactive molecules. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019;59(7):3198–3213. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00224.
11. Фалетров ЯВ, Диченко ЯВ, Панада ЯВ, Хорецкий МС, Фролова МС, Шкуматов ВМ. [Новые 7-нитробензофуразановые производные триазола, пиридина и фенилацетилена как потенциальные ингибиторы цитохромов P450]. В: Шадыро ОИ, Мартинович ГТ, Демидчик ВВ, Прокашева ВА, Семенкова ГН, Сладкова АА и др., редакторы. *Свободные радикалы в химии и жизни. Сборник тезисов докладов II Международной конференции; 19–20 октября 2017 г.; Минск, Беларусь* [CD-ROM]. Минск: Издательский центр БГУ; 2017. с. 148–149. 1 CD-ROM: 13 Мб.
12. de Montellano PRO. Acetylenes: cytochrome P450 oxidation and mechanism-based enzyme inactivation. *Drug Metabolism Reviews*. 2019;51(2):162–177. DOI: 10.1080/03602532.2019.1632891.
13. Завадская ОА, Фалетров ЯВ, Фролова НС, Рудая ЕВ, Шкуматов ВМ. Получение флуоресцентно-меченых препаратов бычьего сывороточного альбумина и определение их спектральных характеристик. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2016;2:12–17.
14. Paramasivan S, Adav SS, Ngan SC, Dalan R, Leow MK-S, Ho HH, et al. Serum albumin cysteine trioxidation is a potential oxidative stress biomarker of type 2 diabetes mellitus. *Scientific Reports*. 2020;10:6475. DOI: 10.1038/s41598-020-62341-z.

## References

1. Sudlow G, Birkett DJ, Wade DN. The characterisation of two specific drug binding sites on human serum albumin. *Molecular pharmacology*. 1975;11(6):824–832.
2. Dutta T, Pal K, Koner AL. Cellular metabolic activity marker via selective turn-ON detection of transporter protein using nitrobenzoxadiazole-based fluorescent reporter. *Scientific Reports*. 2020;10:4166. DOI: 10.1038/s41598-020-60954-y.
3. Wenskowsky L, Schreuder H, Derau V, Matter H, Volkmar J, Nazare M, et al. Identification and characterization of a single high-affinity fatty acid binding site in human serum albumin. *Angewandte Chemie*. 2018;57(4):1044–1048. DOI: 10.1002/anie.201710437.
4. Rohacova J, Marin ML, Miranda MA. Complexes between fluorescent cholic acid derivatives and human serum albumin. A photophysical approach to investigate the binding behavior. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(13):4710–4716. DOI: 10.1021/jp911114n.



5. Matsushita Y, Takahashi M, Moriguchi I. Binding of fluorescent 7-amino-4-nitrobenzoxadiazole derivatives to bovine serum albumin. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1986;34(1):333–339. DOI: 10.1248/cpb.34.333.
6. Belinskaia DA, Goncharov NV. Theoretical and practical aspects of albumin esterase activity. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2020;46(3):287–298. DOI: 10.1134/S1068162020030036.
7. Faletrov YaV, Efimova VS, Horetski MS, Tugaeva KV, Frolova NS, Lin Q, et al. New 20-hydroxycholesterol-like compounds with fluorescent NBD or alkyne labels: synthesis, *in silico* interactions with proteins and uptake by yeast cells. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2020;227:104850. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2019.104850.
8. Faletrov YV, Gilep KA, Falchevskaya AS, Horetski MS, Panada JV, Andrievskaya EV, et al. *In silico* modeling of izoniazid-steroid conjugates interactions with cytochromes P450 of mycobacteria and their bioconversion *in vitro* by the cells. *Biomeditsinskaya khimiya*. 2020;66(5):378–385. Russian. DOI: 10.18097/PBMC20206605378.
9. Trott O, Olson AJ. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*. 2010;31(2):455–461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
10. Lomize AL, Pogozheva ID. Physics-based method for modeling passive membrane permeability and translocation pathways of bioactive molecules. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019;59(7):3198–3213. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00224.
11. Faletrov YaV, Dichenko YaV, Panada YaV, Khoretskii MS, Frolova MS, Shkumatov VM. [New 7-nitrobenzofurazan derivatives of triazole, pyridine and phenylacetylene as potential inhibitors of cytochrome P450]. In: Shadyro OI, Martinovich GG, Demidchik VV, Prokasheva VA, Semenkova GN, Sladkova AA, et al., editors. *Free radicals in chemistry and life. Book of abstracts of the II International conference; 2017 October 19–20; Minsk, Belarus* [CD-ROM]. Minsk: Publishing Center of the Belarusian State University; 2017. p. 148–149. 1 CD-ROM: 13 Mb. Russian.
12. de Montellano PRO. Acetylenes: cytochrome P450 oxidation and mechanism-based enzyme inactivation. *Drug Metabolism Reviews*. 2019;51(2):162–177. DOI: 10.1080/03602532.2019.1632891.
13. Zavadskaya OA, Faletrov YV, Frolova NS, Rudaya EV, Shkumatov VM. Preparation of fluorescent-labeled bovine serum albumin and determination of its spectral characteristics. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2016;2:12–17. Russian.
14. Paramasivan S, Adav SS, Ngan SC, Dalan R, Leow MK-S, Ho HH, et al. Serum albumin cysteine trioxidation is a potential oxidative stress biomarker of type 2 diabetes mellitus. *Scientific Reports*. 2020;10:6475. DOI: 10.1038/s41598-020-62341-z.

Received 25.03.2021 / revised 12.06.2021 / accepted 16.07.2021.



УДК 544.72.023.221:[678.744.335+661.682]

## ТОНКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Д. В. САПСАЛЁВ<sup>1)</sup>, Г. Б. МЕЛЬНИКОВА<sup>1), 2)</sup>, В. А. ЛАПИЦКАЯ<sup>2)</sup>, Т. Н. ТОЛСТАЯ<sup>2)</sup>,  
Т. А. КУЗНЕЦОВА<sup>2)</sup>, Д. А. КОТОВ<sup>3)</sup>, С. А. ЧИЖИК<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,  
ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь

Оптимизированы методики формирования тонких полимерных пленок на основе полиметилметакрилата и композиционных покрытий с наночастицами диоксида кремния на стеклянных и кремниевых подложках, исследованы их структурные характеристики методом атомно-силовой микроскопии. Описано влияние введения

### Образец цитирования:

Сапсальёв ДВ, Мельникова ГБ, Лапицкая ВА, Толстая ТН, Кузнецова ТА, Котов ДА, Чижик СА. Тонкие композиционные пленки полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:36–49.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-36-49>

### For citation:

Sapsaliou DV, Melnikova GB, Lapitskaya VA, Tolstaya TN, Kuznetsova TA, Kotov DA, Chizhik SA. Thin composite polymethyl methacrylate films with silicon dioxide nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021; 2:36–49. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-36-49>

### Авторы:

**Дмитрий Владимирович Сапсальёв** – аспирант кафедры химии факультета естествознания. Научный руководитель – Г. Б. Мельникова.

**Галина Борисовна Мельникова** – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры химии, заместитель декана по научной работе факультета естествознания<sup>1)</sup>, старший научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем<sup>2)</sup>.

**Василина Александровна Лапицкая** – научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

**Татьяна Николаевна Толстая** – научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

**Татьяна Анатольевна Кузнецова** – кандидат технических наук, доцент; заместитель заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

**Дмитрий Анатольевич Котов** – кандидат технических наук, доцент; директор инженерно-образовательного центра «Изовак-БГУИР», доцент кафедры микро- и нанoeлектроники факультета радиотехники и электроники.

**Сергей Антонович Чижик** – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор; заведующий лабораторией нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

### Authors:

**Dmitry V. Sapsaliou**, postgraduate student at the department of chemistry, faculty of natural sciences.  
[dsapsalev@list.ru](mailto:dsapsalev@list.ru)

**Galina B. Melnikova**, PhD (engineering), docent; associate professor at the department of chemistry and deputy dean for scientific work, faculty of natural sciences<sup>a</sup>, senior researcher at the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems<sup>b</sup>.  
[galachkax@gmail.com](mailto:galachkax@gmail.com)

**Vasilina A. Lapitskaya**, researcher at the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.  
[vasilinka.92@mail.ru](mailto:vasilinka.92@mail.ru)

**Tatyana N. Tolstaya**, researcher at the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.  
[tolstaya.tn@yandex.ru](mailto:tolstaya.tn@yandex.ru)

**Tatyana A. Kuznetsova**, PhD (engineering), docent; deputy head of the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.  
[kuzn06@mail.ru](mailto:kuzn06@mail.ru)

**Dmitrii A. Kotov**, PhD (engineering), docent; director of the engineering and educational center «Izovac-BSUIR» and associate professor at the department of micro- and nanoelectronics, faculty of radioengineering and electronics.  
[kotov@bsuir.by](mailto:kotov@bsuir.by)

**Sergei A. Chizhik**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (engineering), full professor; head of the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.  
[chizhik\\_sa@tut.by](mailto:chizhik_sa@tut.by)





наночастиц диоксида кремния и их содержания на структуру и смачиваемость сформированных композиционных покрытий. Приведены экспериментальные данные, доказывающие, что встраивание наночастиц  $\text{SiO}_2$  в структуру полимерной матрицы полиметилметакрилата приводит к изменениям параметров шероховатости покрытий.

**Ключевые слова:** полиметилметакрилат; тонкие нанокomпозиционные пленки; спин-коутинг; атомно-силовая микроскопия; наночастицы диоксида кремния.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Энергетические и ядерные процессы и технологии», подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» (задание 2.25).

## THIN COMPOSITE POLYMETHYL METHACRYLATE FILMS WITH SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES

D. V. SAPSALIOU<sup>a</sup>, G. B. MELNIKOVA<sup>a,b</sup>, V. A. LAPITSKAYA<sup>b</sup>, T. N. TOLSTAYA<sup>b</sup>,  
T. A. KUZNETSOVA<sup>b</sup>, D. A. KOTOV<sup>c</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,  
18 Savieckaja Street, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

<sup>c</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Broŭki Street, Minsk 220013, Belarus

Corresponding author: D. V. Sapsaliou (dsapsalev@list.ru)

Techniques for the formation of thin polymer films based on polymethyl methacrylate and composite coatings with silicon dioxide nanoparticles on glass and silicon substrates have been optimised, and their structural characteristics have been studied by atomic force microscopy. The effect of the introduction of silicon dioxide nanoparticles and their content on the structure and wettability of the formed composite coatings is described. Experimental data are presented which prove that the incorporation of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles into the structure of the polymethyl methacrylate polymer matrix leads to changes in the roughness parameters of the coatings.

**Keywords:** polymethyl methacrylate; thin nanocomposite films; spin-coating; atomic force microscopy; silicon dioxide nanoparticles.

**Acknowledgements.** The investigation was performed within the state program of scientific research for 2021–2025 «Energy and nuclear processes and technologies», subprogram «Energy processes and technologies» (assignment 2.25).

### Введение

Загрязнение окружающей среды неочищенными или частично очищенными промышленными сточными водами, содержащими различные тяжелые металлы, токсичные органические соединения, микробные патогены и т. д., является глобальной проблемой [1]. Широкий спектр возможных токсичных примесей (при совместном присутствии), требующих количественного контроля их содержания в воде, обуславливает необходимость разработки усовершенствованных сенсорных систем, обладающих низкими пределами обнаружения и высокой селективностью по отношению к определенным ионам. Для решения задачи конструирования датчиков анализа качества воды перспективными являются оптические полимерные материалы [2–5], например силиконы, поливинилхлорид, полистирол, полисахариды, полиакрилаты, полиакриламиды, полиимины, полигликоли и др. [6–8], свойствами которых можно управлять в широких пределах.

Полиметилметакрилат (ПММА) – один из наиболее востребованных материалов для оптических датчиков, представляющий собой бесцветный аморфный полимер, относящийся к термопластам [9]. Сконструированные на его основе оптические сенсоры занимают особое место среди химических сенсоров. Они обладают значительной механической прочностью и химической стойкостью, имеют высокие аналитические параметры. Принцип их работы основан на химическом взаимодействии определяемых веществ с хромофорными реагентами. В результате наблюдается изменение цвета объекта, которое оценивается инструментально с применением оптических методов детектирования [10]. Так, на основе ПММА с иммобилизованными реагентами созданы чувствительные элементы химических сенсоров, селективные по отношению к ионам тяжелых металлов, например ванадия [11].



Возможность использования ПММА в качестве материала для изготовления оптических сенсорных систем обусловлена удачным сочетанием его физических характеристик, важнейшей из которых является исключительно высокая прозрачность в широком диапазоне длин волн, включающем ультрафиолет, видимый свет и часть ближней ИК-области спектра [9]. В интервале длин волн  $\lambda = 360\text{--}2000$  нм светопропускание составляет до 92 %. Кроме того, ПММА характеризуется высокой химической стойкостью (инертен по отношению к разбавленным растворам минеральных и органических кислот, спиртам, маслам, жирам, воде) [9; 12].

Несмотря на перечисленный выше ряд физико-химических параметров, обуславливающих применение ПММА для решения разнообразных прикладных задач, существует необходимость модификации данного полимерного материала в целях расширения областей его практических приложений. Это объясняется гидрофобностью ПММА и отсутствием реакционноспособных групп на его поверхности. Одним из путей решения указанных проблем является модификация ПММА с использованием физических, а также химических методов и их комбинаций [13].

Среди наиболее перспективных методов функционализации следует отметить модификацию полимерной структуры неорганическими наночастицами, например наночастицами металлов и их оксидов, диоксида кремния [14–16], углеродными нанотрубками [17], графеном [18], фуллеренами [19] и др. Такой тип модификации позволяет варьировать характеристики формируемого композиционного материала в достаточно широком диапазоне с сохранением свойств как неорганических (твердость, температурная и химическая стойкость), так и полимерных (пластичность, устойчивость к действию окружающей среды) компонентов нанокompозита.

Технология Ленгмюра – Блоджетт обеспечивает создание пленок на основе различных органических и полимерных соединений с контролируемой структурой и воспроизводимое получение моно- и мультислойных покрытий [20]. Метод спин-коутинга также дает возможность формировать тонкие пленки различного типа с контролируемой толщиной [21].

Стандартный метод оценки комплекса физико-механических свойств нанокompозиционных пленок – атомно-силовая микроскопия (АСМ). Данный метод позволяет на наноуровне выявлять изменения на поверхности полимерного материала, вызванные введением наноразмерного модификатора. По результатам исследований методом АСМ возможно оценить влияние того или иного наномодификатора на структуру и механические свойства полимерного материала [22].

Таким образом, одной из актуальных задач материаловедения является поиск новых и совершенствование существующих методик формирования наноструктурированных покрытий на основе ПММА с заранее заданными свойствами, позволяющих осуществлять контроль за составом и структурой получаемых пленок в целях их дальнейшего практического применения.

Цель работы – формирование тонких наноструктурированных покрытий составов ПММА и ПММА с наночастицами  $\text{SiO}_2$  для оптических датчиков.

### Материалы и методы исследования

Формирование тонких полимерных слоев на основе ПММА проводили на кремниевых и стеклянных подложках методами полива и спин-коутинга.

Очистку и активацию подложек осуществляли тремя способами: обезжириванием этиловым спиртом; обработкой поверхности низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда (ПДБР); гидрофилизацией в пероксидно-аммиачной смеси. Размер кремниевых подложек составлял  $1,0 \times 1,5$  см, стеклянных –  $2,5 \times 2,5$  см. Кремниевые подложки (ориентация 111) характеризуются минимальным значением шероховатости (среднеарифметическая ( $R_a$ ) шероховатость равна 0,1 нм, среднеквадратичная ( $R_q$ ) – 0,2 нм). Этим обусловлено их использование при оценке структуры формируемых покрытий методом АСМ. Применение в качестве подложек предметных стекол целесообразно при изучении оптических свойств покрытий.

Гидрофилизацию кремниевых и стеклянных подложек, используемых для получения контрольных образцов, проводили в растворе, состоящем из 2 мл раствора пероксида водорода (30 %), 2 мл водного раствора аммиака (25 %) и 10 мл дистиллированной воды. Подложки выдерживали в гидрофилизаторе при температуре 80 °С в течение 10 мин.

Обработку подложек низкотемпературной ПДБР выполняли на протяжении 1 мин, при этом мощность источника плазмы составляла 10–30 Вт, расстояние от источника до образца равнялось 20 мм.

Формирование тонких слоев осуществляли из растворов ПММА ( $M \sim 10\,000$ ) (Sigma-Aldrich, США) в хлороформе с концентрациями 0,5 и 1 мг/мл.

В целях получения пленок с развитой поверхностью в состав полимерных покрытий вводили неорганические наночастицы. Для этого раствор ПММА с концентрацией 1 мг/мл смешивали с суспензией



наночастиц  $\text{SiO}_2$  ( $d = 10\text{--}20$  нм) (*Sigma-Aldrich*) в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл в различных объемных соотношениях, после чего формировали композиционные полимерные пленки методами спин-коутинга и полива. В результате были получены суспензии полимера с наночастицами диоксида кремния в следующих молярных соотношениях:  $1,7 \cdot 10^2$ ;  $3,3 \cdot 10^2$ ;  $5,0 \cdot 10^2$ ;  $6,7 \cdot 10^2$  моль из расчета на 1 моль ПММА (далее по тексту указано только содержание наночастиц  $\text{SiO}_2$ ).

Для реализации метода спин-коутинга аликвоту раствора объемом 8 мкл прикапывали на подложки, вращающиеся со скоростью 2400 об/мин. Для удаления растворителя вращение не прекращали в течение 2 мин.

Формирование покрытий методом полива заключалось в равномерном распределении фиксированного объема раствора (8 мкл) по всей площади планарной подложки ( $1,5 \text{ см}^2$ ) и последующей сушке на воздухе.

Исследования структуры поверхности монослоев проводили на АСМ-микроскопе Dimension FastScan (*Bruker*, США) в режиме PeakForce Tapping QNM и АСМ-микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашин», Беларусь) с использованием кремниевых кантилеверов NSC11A (средняя жесткость – 3 Н/м, радиус кривизны – не более 10 нм) (*Mickromasch*, Эстония).

Гидрофильные свойства поверхности оценивали на основании измерения краевого угла смачивания (КУС) по двум рабочим жидкостям – воде и диодметану – на установке DSA 100E (*Krüß*, Германия). В этом случае КУС определяли построением касательной в трехфазной точке: жидкость – подложка – воздух (метод лежащей капли). Значения удельной поверхностной энергии рассчитывали по модели Оуэнса – Вендта – Рабеля – Кельбле.

## Результаты и их обсуждение

**Выбор способа предварительной подготовки подложки и метода формирования покрытий.** Результаты исследований методом АСМ показали, что предварительное обезжиривание подложек этиловым спиртом приводит к формированию неоднородных невоспроизводимых структур на исследуемых областях сканирования (рис. 1).

Для поверхности пленок ПММА, сформированных на обезжиренных кремниевых подложках из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом полива, характерна плотная структура со впадинами диаметром 800–1000 нм (см. рис. 1, а). Установлено наличие в составе пленки единичных конгломератов размером до 1,9 мкм. Значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  образцов возрастают по сравнению с таковыми подложки до 2,96 и 4,85 нм соответственно (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм).

Тонкие пленки ПММА, полученные на поверхности обезжиренного стекла из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом полива, имеют неоднородную структуру. Установлено наличие конгломератов (см. рис. 1, б, в), которые представляют собой глобулы диаметром от 20 до 500 нм, образованные, по всей видимости, макромолекулами ПММА. В состав пленок также входят разветвленные звездообразные структуры, характерные для ПММА, с четко выраженными волокнами. В поперечном сечении диаметр волокон в среднем составляет 20–40 нм, размер узлов, которые могут представлять собой ядро полимерной структуры, достигает 70 нм (см. рис. 1, в).

Структура пленок ПММА, сформированных на обезжиренных кремниевых пластинах и предметных стеклах из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом спин-коутинга, так же как и в случае покрытий, полученных методом полива, неоднородна на исследуемых областях сканирования (см. рис. 1, г, д).

Таким образом, предварительное обезжиривание подложек этиловым спиртом не позволяет сформировать однородные пленки ПММА методами полива и спин-коутинга. Для достижения данной цели необходимо применять методы более глубокой очистки подложек в сочетании с их дополнительной активацией, одним из которых является гидрофилизация.

Получение пленок ПММА методом полива на гидрофилизированных кремниевых подложках из раствора полимера в хлороформе с концентрацией 0,5 мг/мл приводит к формированию неоднородной структуры с древовидными образованиями, при этом значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  на области сканирования  $10 \times 10$  мкм составляют 4,25 и 6,10 нм, а на области сканирования  $5 \times 5$  мкм равны 1,21 и 1,69 нм соответственно. Отмечается образование конгломератов различных размеров и формы (рис. 2, а).

Увеличение концентрации ПММА до 1 мг/мл позволяет получить на гидрофилизированных кремниевых подложках более однородные плотные полимерные структуры по сравнению с пленками, сформированными на обезжиренных подложках. Значения шероховатости поверхности пленок ПММА на гидрофилизированном кремнии составляют:  $R_a = 1,82$  нм,  $R_q = 2,34$  нм (область сканирования –  $10 \times 10$  мкм);  $R_a = 0,67$  нм,  $R_q = 0,84$  нм (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм). При этом структура представлена в виде упорядоченных стержнеподобных волокон, ориентированных определенным образом относительно поверхности подложки (см. рис. 2, б).

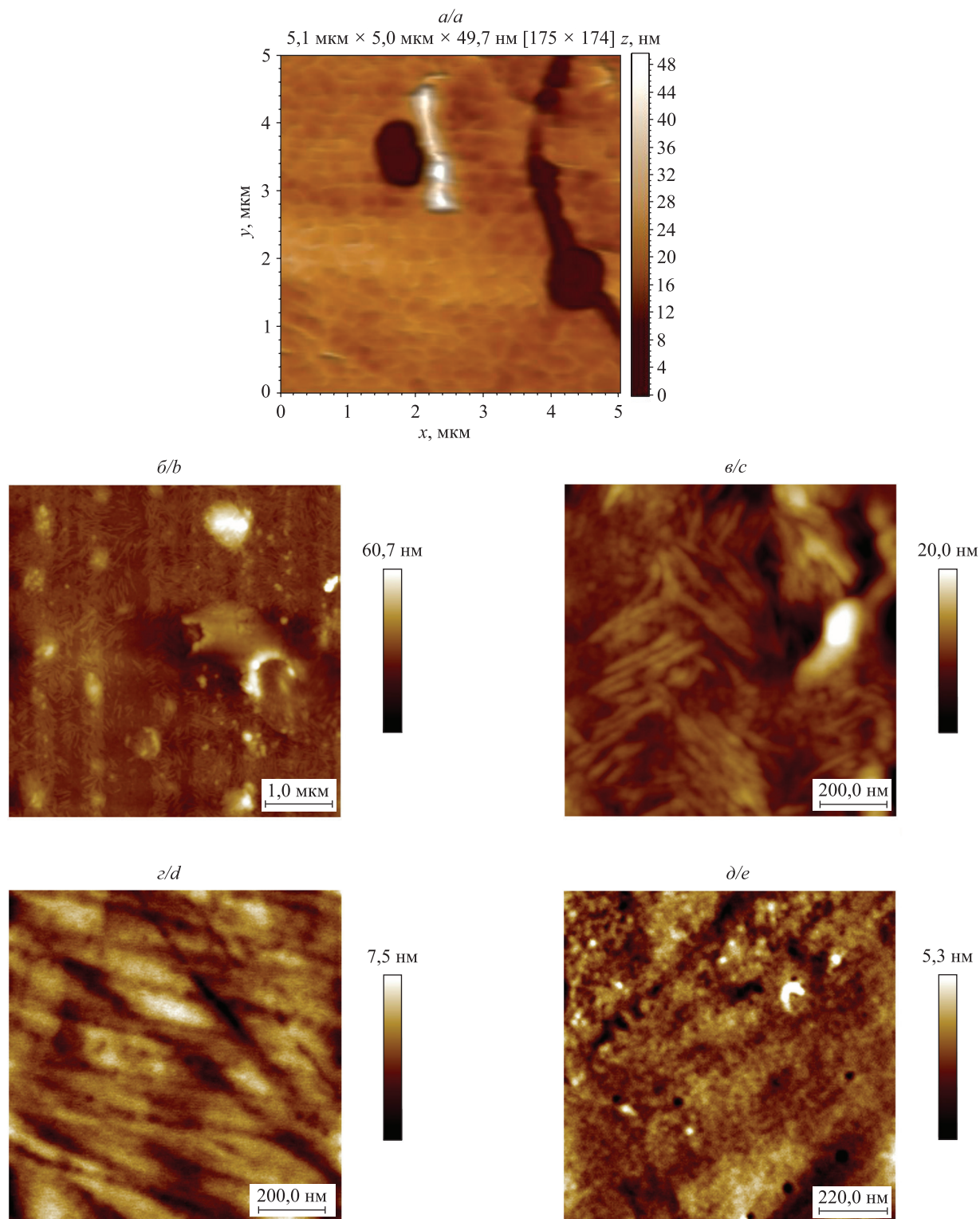


Рис. 1. Структура пленок ПММА, сформированных на обезжиренных кремниевых пластинах (а, д) и предметных стеклах (б, в, е) из раствора с концентрацией 1 мг/мл методами полива (а – в) и спин-коутинга (з, д)  
Fig. 1. The structure of PMMA films formed on the degreased surface of silicon wafers (a, d) and glass slides (b, c, e) from solution with a concentration 1 mg/mL by watering (a – c) and spin-coating (d, e) methods

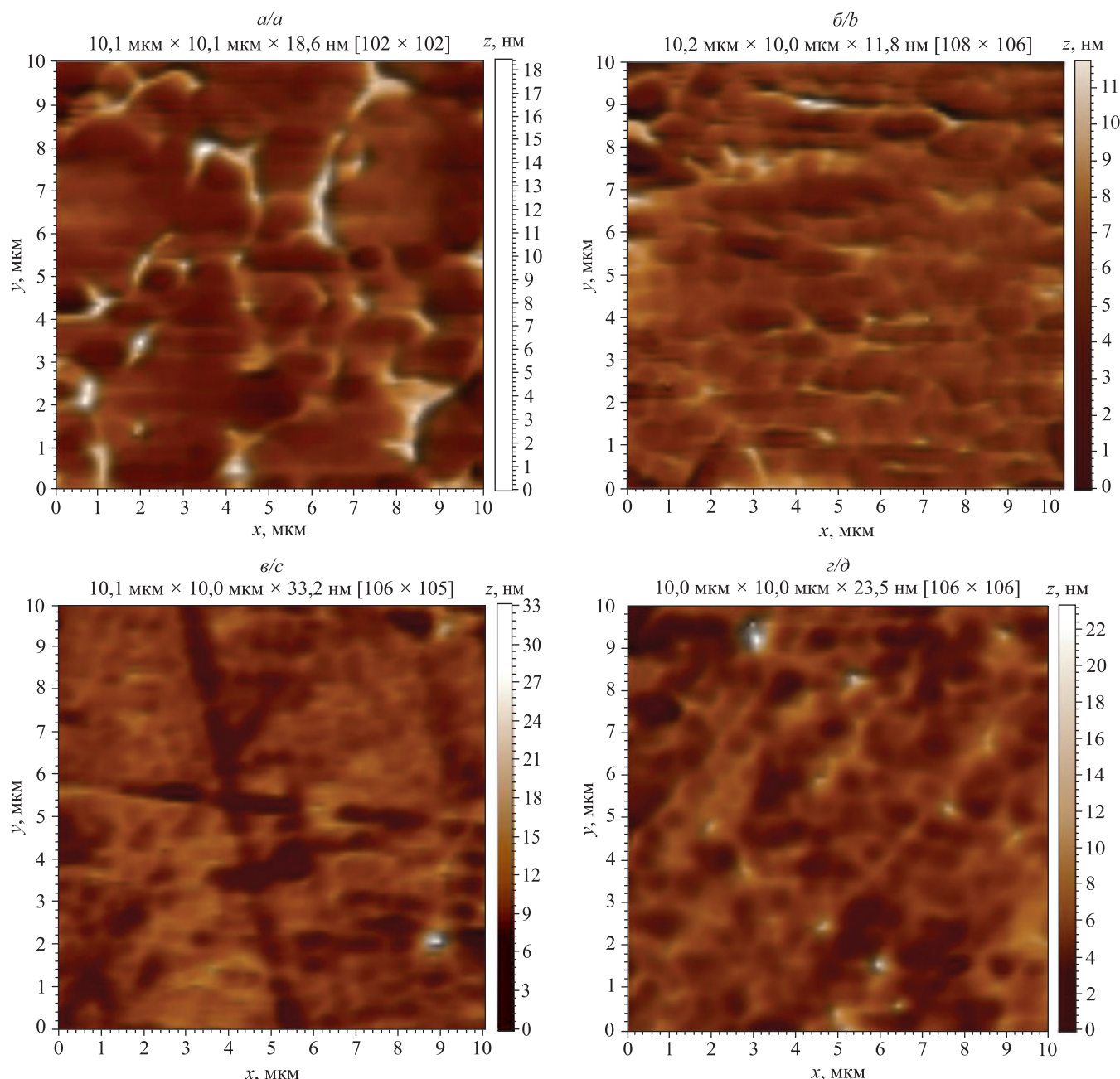


Рис. 2. АСМ-структура пленок ПММА, сформированных на гидрофилизированных кремниевых пластинах (а, б) и предметных стеклах (в, г) из растворов с концентрацией 0,5 мг/мл (а, в) и 1 мг/мл (б, г) методом полива

Fig. 2. AFM structure of PMMA films formed on hydrophilised silicon wafers (a, b) and glass slides (c, d) from solutions with a concentration 0.5 mg/mL (a, c) and 1 mg/mL (b, d) by watering method

Структура покрытий ПММА, полученных из растворов с концентрациями 0,5 и 1 мг/мл на поверхности гидрофилизированного стекла методом полива, более однородна по сравнению со структурой описанных выше пленок ПММА на обезжиренной поверхности подложки. Зафиксировано небольшое количество конгломератов размером от 100 до 500 нм (см. рис. 2, в, г). На области сканирования  $5 \times 5$  мкм для покрытий ПММА, полученных из растворов с концентрациями 0,5 и 1 мг/мл, также было установлено наличие плотной пленки, наноструктура которой имеет глобулярный характер. На области сканирования  $10 \times 10$  мкм значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  составляют 1,94 и 2,69 нм (концентрация исходного раствора – 1 мг/мл), 2,31 и 3,59 нм (0,5 мг/мл), а на области сканирования  $5 \times 5$  мкм равны 1,40 и 2,03 нм (1 мг/мл), 2,20 и 2,99 нм (0,5 мг/мл) соответственно.



Тот факт, что значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  для пленок, полученных из раствора с концентрацией ПММА 0,5 мг/мл, оказываются большими, чем для поверхностей пленок, сформированных из более концентрированного раствора (1 мг/мл), объясняется различиями в их толщине. Более тонкие пленки (концентрация полимера – 0,5 мг/мл) в меньшей степени нивелируют шероховатость стекла, и, как следствие, дефекты подложки оказывают влияние на параметры  $R_a$  и  $R_q$  покрытия (см. рис. 2, в, з).

Для пленки, сформированной из раствора ПММА с концентрацией 1 мг/мл, на области сканирования  $10 \times 10$  мкм наблюдается направленность структуры (см. рис. 2, з), что обусловлено следующими факторами:

1) спецификой метода полива как методики формирования тонких пленок (направленное распределение раствора полимера по поверхности гидрофилизированной подложки, в результате чего происходит ориентация полимерных макромолекул на поверхности подложки с образованием как стержнеобразных, так и сферообразных структур);

2) значительным влиянием собственной шероховатости стекла на структуру наносимых на его поверхность покрытий.

В дальнейшем для формирования пленок применяли метод спин-коутинга, который в сочетании с предварительной очисткой и активацией подложек позволяет получать однородные нанопокрывтия. В качестве способа обработки подложек, помимо гидрофилизации, использовали низкотемпературную ПДБР.

Предварительная обработка подложек раствором гидрофилизатора, по сравнению с обезжириванием, обеспечила формирование более однородной поверхности пленок ПММА на стекле и кремнии. Для покрытий ПММА, полученных из растворов с концентрацией полимера 0,5 мг/мл методом спин-коутинга, характерно образование однородных структур на поверхности гидрофилизированных предметных стекол и кремниевых пластин (рис. 3).

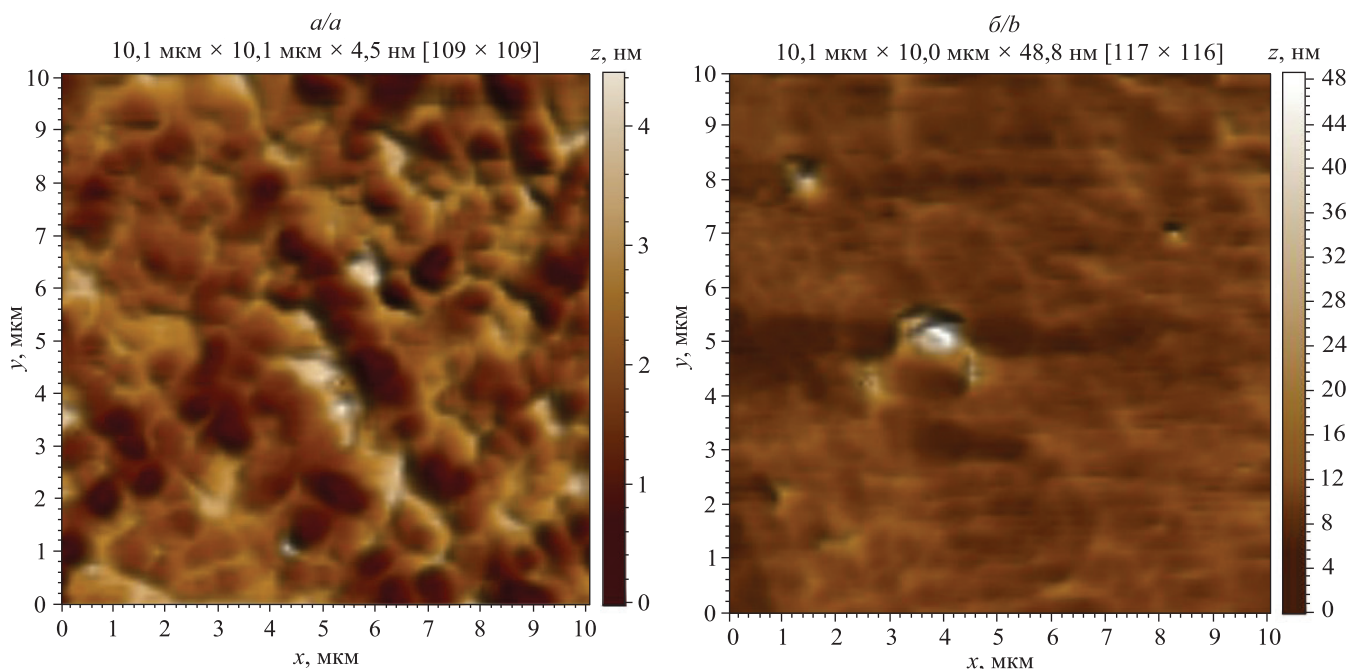


Рис. 3. АСМ-структура пленок ПММА, сформированных на гидрофилизированных предметных стеклах (а) и кремниевых пластинах (б) из раствора с концентрацией 0,5 мг/мл методом спин-коутинга

Fig. 3. AFM structure of PMMA films formed on hydrophilised glass slides (a) and silicon wafers (b) substrates from solution with a concentration 0.5 mg/mL by spin-coating method

В случае получения пленки на стекле тонкий слой ПММА позволяет в значительной степени нивелировать шероховатость поверхности подложки, тем самым формируя плотную развитую полимерную структуру ( $R_a = 0,89$  нм,  $R_q = 1,14$  нм на области сканирования  $5 \times 5$  мкм).

При получении пленок ПММА методом спин-коутинга на гидрофилизированных подложках из раствора с концентрацией 1 мг/мл наличие конгломератов сохраняется, как и в случае обезжиренных подложек (рис. 4, а, б). Обработка подложек ПДБР приводит к формированию однородной структуры пленок ПММА (см. рис. 4, в – е), что сказывается и на значениях параметров шероховатости.

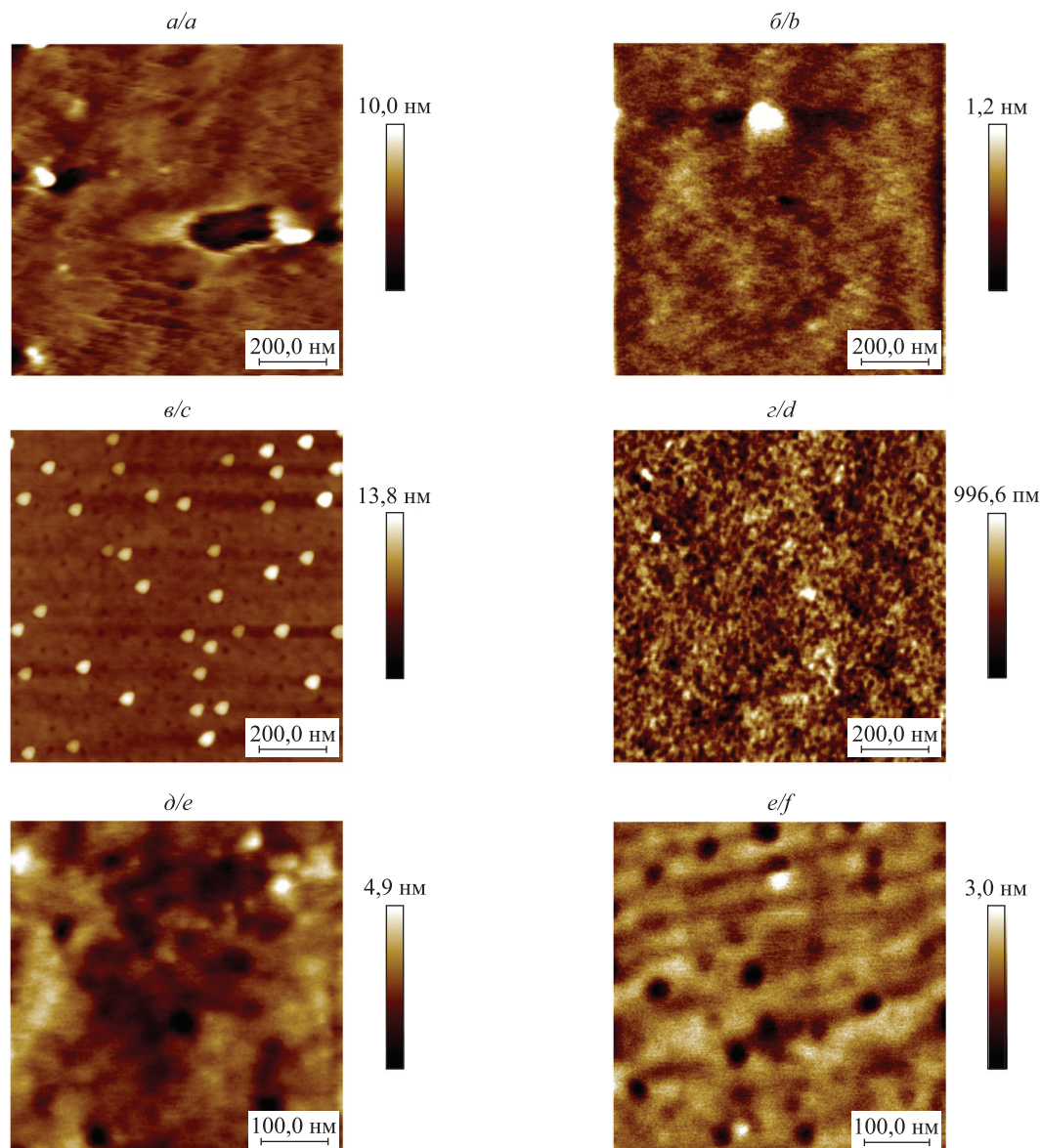


Рис. 4. АСМ-структура пленок ПММА, сформированных на гидрофилизированных (а, б) и обработанных ПДБР (в – е) предметных стеклах (а, в, д) и кремниевых пластинах (б, з, е) из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом спин-коутинга

Fig. 4. AFM structure of PMMA films formed on hydrophilised (a, b) and DBDP-treated (c – f) glass slides (a, c, e) and silicon wafers (b, d, f) from solution with a concentration 1 mg/mL by spin-coating method

Так, для пленок, полученных из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом спин-коутинга на поверхности кремниевых подложек, предварительно обработанных данным способом, значения шероховатости составляют:  $R_a = 0,14$  нм,  $R_q = 0,26$  нм (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм). Установлено наличие полимерных глобул, диаметр которых не превышает 50 нм (см. рис. 4).

Обработка поверхностей стекла ПДБР приводит к формированию наряду с доменной структурой сферических конгломератов (см. рис. 4, в, д). На кремниевых подложках, как обработанных ПДБР, так и гидрофилизированных, наблюдается доменная структура покрытия (см. рис. 4, б, з, е).

Анализ данных АСМ-структуры покрытий ПММА на поверхности кремниевых и стеклянных подложек, сформированных методом спин-коутинга, позволяет заключить, что плотные однородные пленки ПММА были образованы в случае их получения методом спин-коутинга на предварительно гидрофилизированных или обработанных ПДБР подложках.



Более оптимальным способом предварительной очистки подложек авторы считают гидрофилизацию, так как воздействие ПДБР не позволяет обрабатывать одновременно всю площадь используемых подложек (диаметр факела – 1 см).

**Структура и свойства композиционных наноструктурированных пленок ПММА с наночастицами диоксида кремния, полученных методом спин-коутинга.** Известно, что при протекании процесса структурообразования в растворе молекулы полимера в разных растворителях приобретают различные формы [23]. Агрегация макромолекул при испарении растворителя приводит к разнообразию форм надмолекулярных структур вследствие различий в конформациях макромолекул. Характер этих структур, определяемый формой и размерами надмолекулярных образований с разными типами связей вдоль цепи и между соседними цепями, оказывает существенное влияние на распределение частиц низкомолекулярного вещества в полимерной матрице и определяет физико-механические свойства композиционного материала.

Анализ АСМ-структуры композиционных пленок ПММА с наночастицами  $\text{SiO}_2$  (рис. 5, а; рис. 6, а) показал, что введение наночастиц диоксида кремния в соотношении  $1,67 \cdot 10^2$  моль позволяет нивелировать волокнистость структуры ПММА. Значения параметров шероховатости пленок на стекле увеличиваются, на кремнии – уменьшаются по сравнению с таковыми пленок ПММА, сформированных в тех же условиях (рис. 7), что объясняется существенными различиями в исходных значениях шероховатости подложек.

Введение наночастиц в структуру полимерной пленки на стекле обеспечивает формирование более развитой поверхности и, как следствие, повышение параметров шероховатости. При переходе от пленок ПММА (1 мг/мл) к пленкам ПММА с наночастицами  $\text{SiO}_2$  ( $1,67 \cdot 10^2$  моль), сформированным на гидрофилизированном кремнии, значения  $R_a$  и  $R_q$  снижаются за счет равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице. Происходит формирование однородной полимерной пленки, дефекты которой заполняются неорганическими наночастицами вплоть до их содержания  $5,0 \cdot 10^2$  моль.

С увеличением содержания наночастиц диоксида кремния до  $3,3 \cdot 10^2$  моль возрастает как число конгломератов в структуре пленок, так и их размеры. Ячейки, характерные для структуры ПММА, становятся менее выраженными, и происходит формирование плотной структуры (см. рис. 5, б; рис. 6, б), при этом значения шероховатости на стекле существенно не изменяются, а на кремнии уменьшаются (см. рис. 7).

Сохранение значений шероховатости для пленок, полученных на стекле, при увеличении содержания наночастиц  $\text{SiO}_2$  от  $1,6 \cdot 10^2$  до  $3,3 \cdot 10^2$  моль может объясняться заполнением агломератами собственных дефектов подложки.

Композиционные наноструктурированные пленки с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$   $5,0 \cdot 10^2$  моль имеют структуры принципиально иного характера (см. рис. 5, в; рис. 6, в). Так, на покровных стеклах формируется слоистая «лепестковая» структура (размер структурных единиц – 590–680 нм) с четко очерченными краями. Значения шероховатости для таких поверхностей наибольшие (см. рис. 7, а):  $R_a = 2,12$  нм,  $R_q = 4,18$  нм (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм).

Для покрытий такого же состава, сформированных на кремниевых пластинах, характерно равномерное распределение неорганических частиц размером от 40 до 200 нм, представляющих собой как одиночные наночастицы, так и конгломераты, распределенные по полимерной матрице.

При введении наночастиц диоксида кремния в соотношении  $6,7 \cdot 10^2$  моль происходит разбавление раствора ПММА в 5 раз, что приводит к невозможности формирования плотной пленки на поверхности подложек вследствие возрастания внутреннего напряжения пленки на подложке. В результате образуются пленки с неравномерно распределенными по размерам конгломератами полимера и наночастиц (см. рис. 5, г; рис. 6, г).

**Влияние наночастиц диоксида кремния на смачиваемость тонких наноструктурированных пленок на основе ПММА.** Введение наночастиц диоксида кремния в соотношениях  $1,7 \cdot 10^2$  и  $3,3 \cdot 10^2$  моль в структуру полимерной матрицы приводит к уменьшению КУС покрытий, сформированных на гидрофилизированном кремнии (рис. 8, а), за счет увеличения полярной составляющей удельной поверхностной энергии (см. рис. 8, б), основной вклад в значения которой вносят наночастицы диоксида кремния. При дальнейшем повышении содержания наночастиц до  $5,0 \cdot 10^2$  моль значения КУС не изменяются. Композиционные пленки состава ПММА –  $\text{SiO}_2$  с содержанием наночастиц  $6,7 \cdot 10^2$  моль демонстрируют снижение гидрофильных свойств, что связано с наличием больших конгломератов в составе полимерной матрицы (см. рис. 6, г), которые приводят к росту значений шероховатости и, как следствие, повышению гидрофобных свойств поверхности (согласно уравнению Касси – Бакстера).

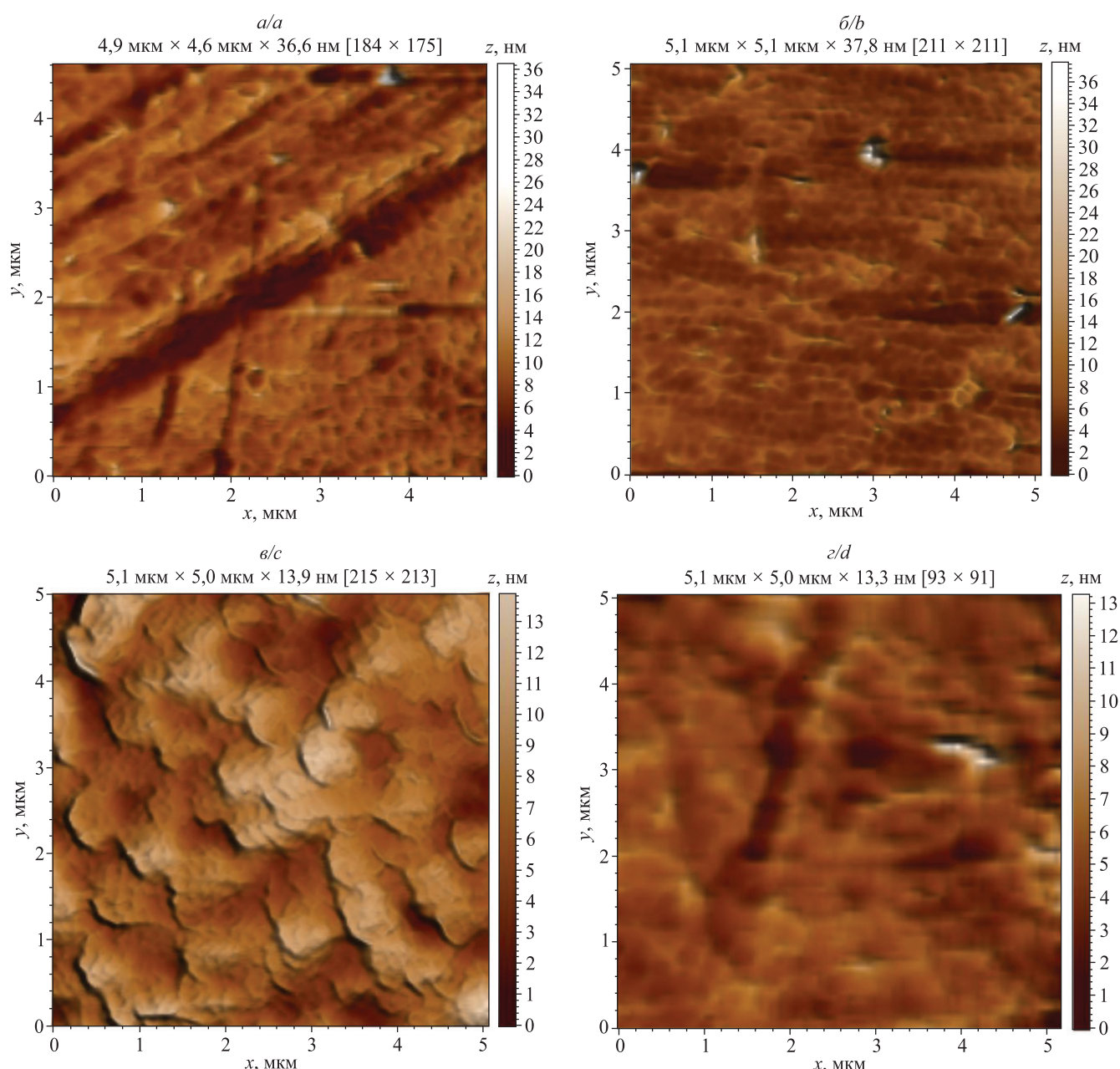


Рис. 5. Структура композиционных пленок ПММА с наночастицами диоксида кремния, сформированных методом спин-коутинга на гидрофилизированных стеклянных подложках из суспензий с различным соотношением ПММА и  $\text{SiO}_2$ , моль: 1 :  $1,67 \cdot 10^2$  (а); 1 :  $3,3 \cdot 10^2$  (б); 1 :  $5,0 \cdot 10^2$  (в); 1 :  $6,7 \cdot 10^2$  (г)

Fig. 5. Structure of composite PMMA films with silicon dioxide nanoparticles formed by spin-coating method on hydrophilised glass substrates from suspensions with different ratios of PMMA and  $\text{SiO}_2$ , mol: 1 :  $1,67 \cdot 10^2$  (a); 1 :  $3,3 \cdot 10^2$  (b); 1 :  $5,0 \cdot 10^2$  (c); 1 :  $6,7 \cdot 10^2$  (d)

Пленки состава ПММА –  $\text{SiO}_2$  с содержанием наночастиц  $1,7 \cdot 10^2$  моль, сформированные на стекле, не имеют значительных отличий в значениях КУС от пленок ПММА, полученных из раствора с концентрацией 1 мг/мл (см. рис. 8, а), что объясняется совокупным действием двух факторов: разбавления исходного раствора полимера в 2 раза и повышения полярной составляющей удельной поверхностной энергии ввиду встраивания наночастиц в структуру полимерной пленки (см. рис. 8, б). Уменьшение концентрации ПММА является фактором, повышающим гидрофобные свойства. Так, КУС покрытий ПММА, сформированных на гидрофилизированном стекле методом спин-коутинга из раствора



с концентрацией 0,5 мг/мл, составляет  $69,4^\circ$ , в то время как КУС пленок ПММА, полученных аналогичным способом из более концентрированного раствора (1 мг/мл), равен  $51,4^\circ$  (см. рис. 8, а). Повышение полярной составляющей удельной поверхностной энергии, в свою очередь, способствует увеличению гидрофильности покрытия.

Пленки с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$   $3,3 \cdot 10^2$  моль показывают наименьшие значения КУС (агломераты наночастиц могут выступать на поверхность пленки, поскольку раствор ПММА разбавлен в 3 раза по сравнению с исходным). Дальнейшее повышение содержания наночастиц от  $3,3 \cdot 10^2$  до  $6,7 \cdot 10^2$  моль в составе композиционных пленок, сформированных на стекле, приводит к значительному увеличению КУС, что обусловлено комплексным влиянием нескольких факторов: большого содержания наночастиц в составе пленки, высокой степени разбавления ПММА, собственной шероховатости стеклянной подложки.

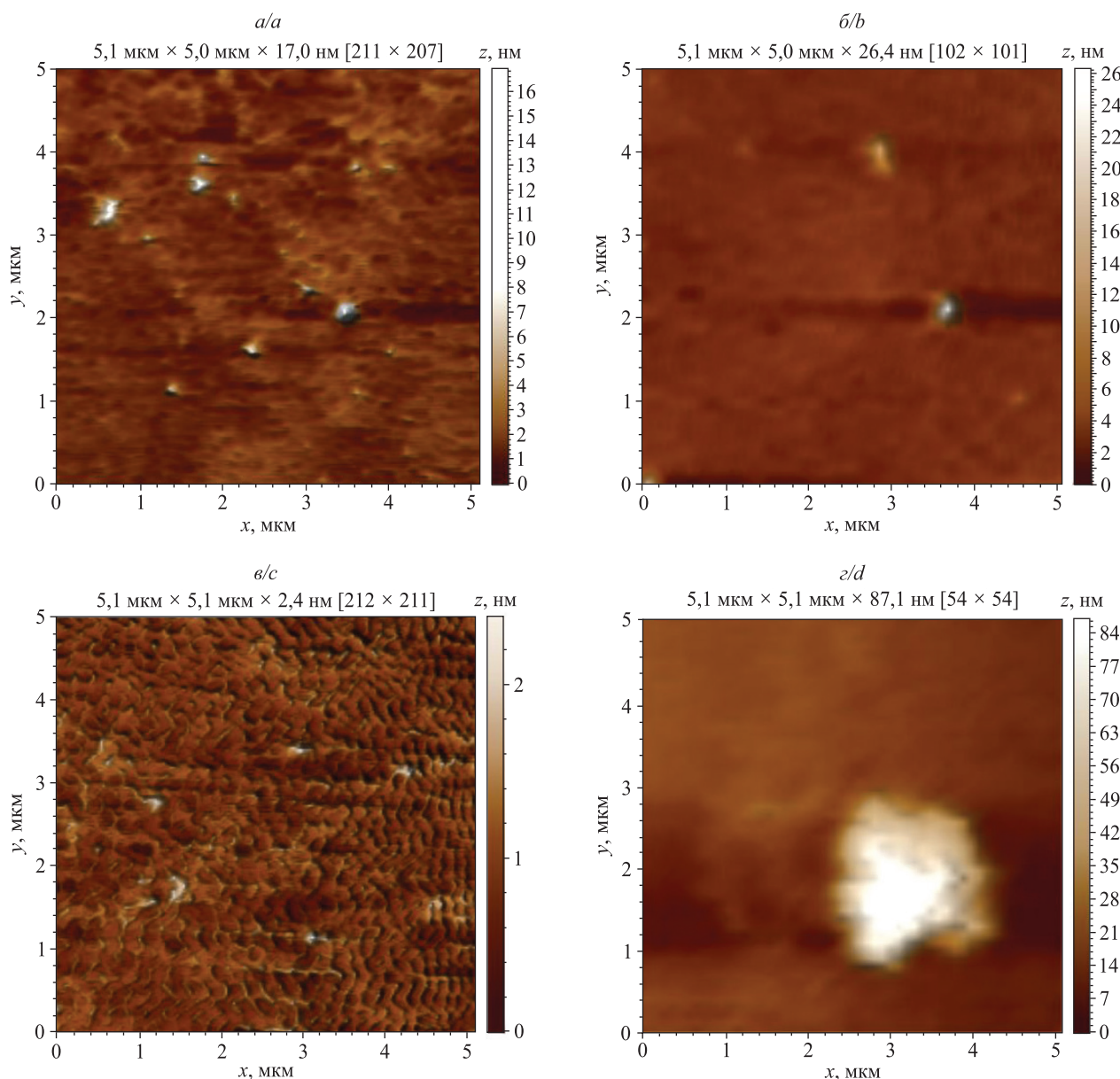


Рис. 6. Структура композиционных пленок ПММА с наночастицами диоксида кремния, сформированных методом спин-коутинга на гидрофилизированных кремниевых подложках из суспензий с различным соотношением ПММА и  $\text{SiO}_2$ , моль: 1 :  $1,67 \cdot 10^2$  (а); 1 :  $3,3 \cdot 10^2$  (б); 1 :  $5,0 \cdot 10^2$  (в); 1 :  $6,7 \cdot 10^2$  (г)

Fig. 6. Structure of composite PMMA films with silicon dioxide nanoparticles formed by spin-coating method on hydrophilised silicon substrates from suspensions with different ratios of PMMA and  $\text{SiO}_2$ , mol: 1 :  $1,67 \cdot 10^2$  (a); 1 :  $3,3 \cdot 10^2$  (b); 1 :  $5,0 \cdot 10^2$  (c); 1 :  $6,7 \cdot 10^2$  (d)

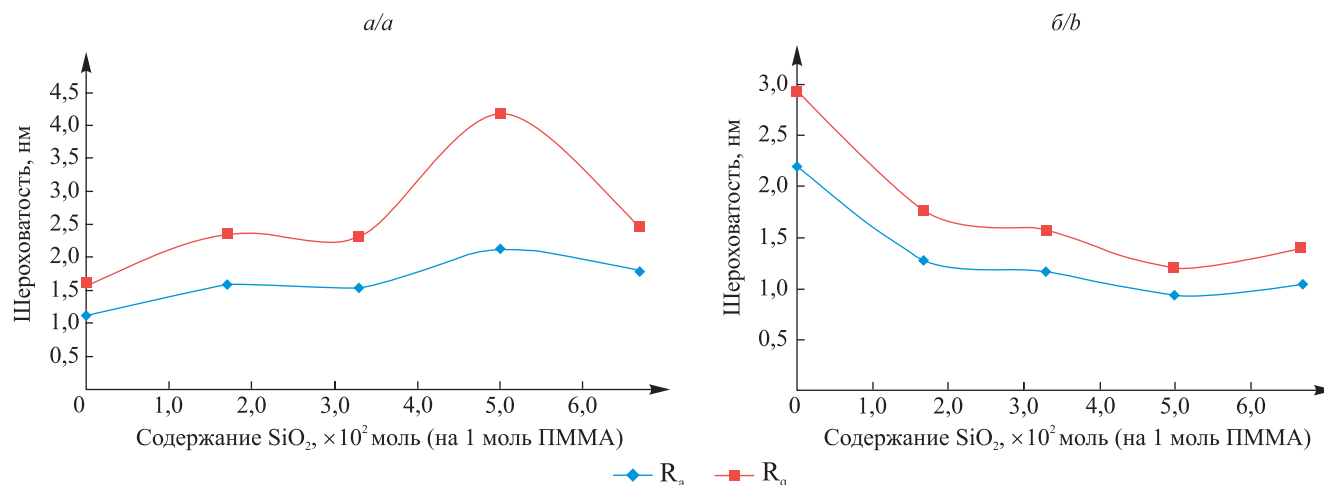


Рис. 7. Зависимость среднеарифметической ( $R_a$ ) и среднеквадратичной ( $R_q$ ) шероховатости от содержания наночастиц диоксида кремния в композиционных пленках состава ПММА –  $\text{SiO}_2$ , сформированных на гидрофилизированных предметных стеклах (а) и кремниевых пластинах (б)

Fig. 7. Dependence of the arithmetic mean ( $R_a$ ) and root mean square ( $R_q$ ) roughness on the content of silicon dioxide nanoparticles in composite films of the composition PMMA –  $\text{SiO}_2$  formed on hydrophilised glass slides (a) and silicon wafers (b)

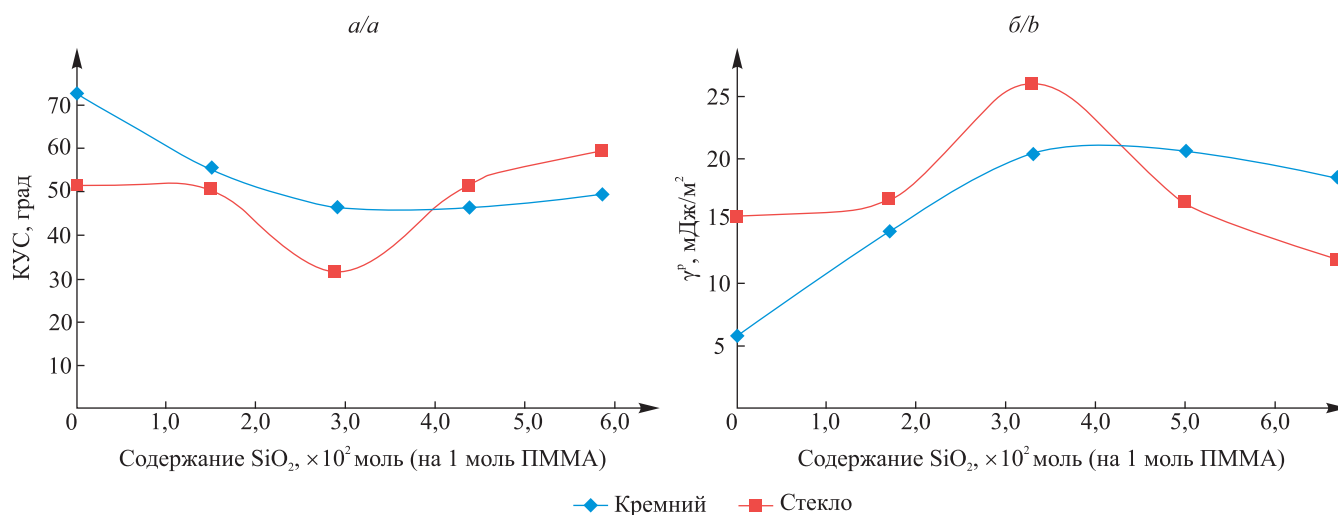


Рис. 8. Зависимость значений КУС (а) и полярной составляющей удельной поверхностной энергии (б) от содержания наночастиц  $\text{SiO}_2$  в полимерной матрице ПММА для композиционных покрытий на гидрофилизированных предметных стеклах и кремниевых пластинах, сформированных методом спин-коутинга

Fig. 8. Dependence of the CA values (a) and the polar component of the specific surface energy (b) on the content of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles in the PMMA polymer matrix for composite coatings on hydrophilised glass slides and silicon wafers formed by the spin-coating method

### Закключение

На основании экспериментальных данных, полученных методом АСМ, была изучена структура пленок, сформированных методами полива и спин-коутинга из растворов с различными концентрациями ПММА и наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Показано, что метод спин-коутинга является более предпочтительным при формировании тонких наноструктурированных монослойных покрытий по сравнению с методом полива. Оптимальным способом предварительной обработки подложек видится их гидрофилизация (сочетает в себе очистку и дополнительную активацию поверхности подложек, не требует специального аппаратного оформления, непродолжительна во времени).



Введение наночастиц SiO<sub>2</sub> в структуру полимерной матрицы ПММА до содержания 3,3 · 10<sup>2</sup> моль на стеклянных подложках обеспечивает значительное снижение КУС и повышение параметров шероховатости по сравнению с пленками ПММА.

Разработанные композиционные полимерные покрытия с неорганическими наночастицами на стеклянных подложках могут найти применение при конструировании активных элементов оптических химических сенсорных систем анализа качества как питьевой, так и сточных вод на предмет присутствия в них различных загрязнителей органической (токсичные органические соединения) и неорганической (тяжелые металлы) природы.

### Библиографические ссылки

1. Akpor OB, Muchie M. Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*. 2011;10(13):2379–2387.
2. Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100:155–166. DOI: 10.1016/j.trac.2018.01.002.
3. McDonagh C, Burke CS, MacCraith BD. Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2008;108(2):400–422. DOI: 10.1021/cr068102g.
4. Casanueva-Marengo MJ, Díaz-de-Alba M, Herrera-Armario A, Galindo-Riaño MD, Granado-Castro MD. Design and optimization of a single-use optical sensor based on a polymer inclusion membrane for zinc determination in drinks, food supplement and foot health care products. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;110:110680. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110680.
5. Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*. 2004;29(7):699–766. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
6. Саввин СБ, Кузнецов ВВ, Шереметьев СВ, Михайлова АВ. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева)*. 2008;52(2):7–16.
7. Мухтаров АШ, Смирнов МА, Вахонина ТА, Балакина МЮ. Применение интерферометра Жамена для определения толщины тонких полимерных пленок, прозрачных в видимой области. *Приборы и техника эксперимента*. 2017;3:140–144. DOI: 10.7868/S0032816217020203.
8. Lobnik A, Turel M, Urek SK. Optical chemical sensors: design and applications. In: Wen Wang, editor. *Advances in chemical sensors*. Rijeka: InTech; 2012. p. 3–28. DOI: 10.5772/31534.
9. Серова ВН. *Полимерные оптические материалы*. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии; 2011. 384 с.
10. Легкодёр ВК, Чекменёва ДВ. Оптический химический сенсор на основе полиметилметакрилата. В: *Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых; 21–24 мая 2018 г.; Томск, Россия*. Томск: Издательство Томского политехнического университета; 2018. с. 527–528.
11. Isha A, Yusof NA, Ahmad M, Suhendra D, Yunus WMZW, Zainal Z. A chemical sensor for trace V(V) ion determination based on fatty hydroxamic acid immobilized in polymethylmethacrylate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006;114(1):344–349. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.007.
12. Ali U, Karim KJBA, Buang NA. A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*. 2015;55(4):678–705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377.
13. Рудницкая ГЕ, Лукашенко ТА, Посмитная ЯС, Тупик АН, Евстапов АА. Физико-химические методы модификации поверхности полиметилметакрилата для микрофлюидных чипов. *Научное приборостроение*. 2014;24(3):22–31.
14. Помогайло АД, Розенберг АС, Уфлянд ИЕ. *Наночастицы металлов в полимерах*. Москва: Химия; 2000. 672 с.
15. Асламазова ТР, Высоцкий ВВ, Золотаревский ВИ, Котенев ВА, Ломовской ВА, Цивадзе АЮ. Модификация латексных полимеров наполнением высокодисперсным порошком железа. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019;55(6):620–625. DOI: 10.1134/S0044185619060020.
16. Hanemann T, Szabó DV. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*. 2010;3(6):3468–3517. DOI: 10.3390/ma3063468.
17. Songmin Shang, Liang Li, Xiaoming Yang, Yuyan Wei. Polymethylmethacrylate – carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor. *Composites Science and Technology*. 2009;69(7–8):1156–1159. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.02.013.
18. Rattanabut C, Muangrat W, Phonyiem M, Bungjongpru W, Wongwiriyapan W, Young Jae Song. Hybrid graphene and poly(methyl methacrylate) for gas sensor application. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(5/2):6397–6403. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.144.
19. Polotskaya GA, Penkova AV, Pientka Z, Toikka AM. Polymer membranes modified by fullerene C<sub>60</sub> for pervaporation of organic mixtures. *Desalination and Water Treatment*. 2010;14(1–3):83–88. DOI: 10.5004/dwt.2010.1528.
20. Pandit P, Banerjee M, Gupta A. Growth and morphological analysis of ultra thin PMMA films prepared by Langmuir – Blodgett deposition technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;454:189–195. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.028.
21. Qiang Xie, Lu Wang, Yangyang Zhu, Qiang Sun, Lijuan Wang. Highly sensitive NO<sub>2</sub> sensors based on organic field effect transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA bilayer dielectrics by sol-spin coating. *Organic Electronics*. 2019;74:69–76. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.06.054.
22. Полетов ЯА, Быстров СГ, Кодолов ВИ. Исследование пленок полиметилметакрилата, модифицированного сверхмалыми количествами медь/углеродных нанокомпозитов, методом атомной силовой микроскопии. *Химическая физика и мезоскопия*. 2014;16(1):103–108.
23. Каргин ВА, Бакеев НФ, Рыжов ВБ. О процессах структурообразования в растворах полимерных углеводородов и полиакрилатов. *Высокомолекулярные соединения*. 1959;1(2):180–184.



## References

1. Akpor OB, Muchie M. Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*. 2011;10(13):2379–2387.
2. Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100:155–166. DOI: 10.1016/j.trac.2018.01.002.
3. McDonagh C, Burke CS, MacCraith BD. Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2008;108(2):400–422. DOI: 10.1021/cr068102g.
4. Casanueva-Marengo MJ, Díaz-de-Alba M, Herrera-Armario A, Galindo-Riaño MD, Granado-Castro MD. Design and optimization of a single-use optical sensor based on a polymer inclusion membrane for zinc determination in drinks, food supplement and foot health care products. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;110:110680. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110680.
5. Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*. 2004;29(7):699–766. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
6. Savvin SB, Kuznetsov VV, Sheremet'ev SV, Mikhailova AV. [Optical chemical sensors (micro- and nanosystems) for the analysis of liquids]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva imeni D. I. Mendeleeva)*. 2008;52(2):7–16. Russian.
7. Mukhtarov AS, Smirnov MA, Vakhonina TA, Balakina MYu. [Application of the Zhamen interferometer to determine the thickness of thin polymer films transparent in the visible region]. *Pribory i tekhnika eksperimenta*. 2017;3:140–144. Russian. DOI: 10.7868/S0032816217020203.
8. Lobnik A, Turel M, Urek SK. Optical chemical sensors: design and applications. In: Wen Wang, editor. *Advances in chemical sensors*. Rijeka: InTech; 2012. p. 3–28. DOI: 10.5772/31534.
9. Serova VN. *Polimernye opticheskie materialy* [Polymer optical materials]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2011. 384 p. Russian.
10. Legkoder VK, Chekmeneva DV. [Optical chemical sensor based on polymethyl methacrylate]. In: *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke. Materialy XIX Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii imeni professora L. P. Kuleva studentov i molodykh uchenykh; 21–24 maya 2018 g.; Tomsk, Rossiya* [Chemistry and chemical technology in the 21<sup>st</sup> century. Materials of the 19<sup>th</sup> International scientific and practical conference named after professor L. P. Kulev of students and young scientists; 2018 May 21–24; Tomsk, Russia]. Tomsk: Publishing House of the Tomsk Polytechnic University; 2018. p. 527–528. Russian.
11. Isha A, Yusof NA, Ahmad M, Suhendra D, Yunus WMZW, Zainal Z. A chemical sensor for trace V(V) ion determination based on fatty hydroxamic acid immobilized in polymethylmethacrylate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006;114(1):344–349. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.007.
12. Ali U, Karim KJBA, Buang NA. A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*. 2015;55(4):678–705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377.
13. Rudnitskaya GE, Lukashenko TA, Posmitnaya YS, Tupik AN, Evstrapov AA. Physical and chemical methods for surface modification of polymethyl methacrylate microfluidic chips. *Nauchnoe priborostroenie*. 2014;24(3):22–31. Russian.
14. Pomogailo AD, Rozenberg AS, Uflyand IE. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Metal nanoparticles in polymers]. Moscow: Khimiya; 2000. 672 p. Russian.
15. Aslamazova TR, Vysotskii VV, Zolotarevskii VI, Kotenev VA, Lomovskoi VA, Tsivadze AYU. [Modification of latex polymers by filling with highly dispersed iron powder]. *Fizikkhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2019;55(6):620–625. Russian. DOI: 10.1134/S0044185619060020.
16. Hanemann T, Szabó DV. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*. 2010;3(6):3468–3517. DOI: 10.3390/ma3063468.
17. Songmin Shang, Liang Li, Xiaoming Yang, Yuyan Wei. Polymethylmethacrylate – carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor. *Composites Science and Technology*. 2009;69(7–8):1156–1159. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.02.013.
18. Rattanabut C, Muangrat W, Phonyiem M, Bungjongpru W, Wongwiriyan W, Young Jae Song. Hybrid graphene and poly(methyl methacrylate) for gas sensor application. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(5/2):6397–6403. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.144.
19. Polotskaya GA, Penkova AV, Pientka Z, Toikka AM. Polymer membranes modified by fullerene C<sub>60</sub> for pervaporation of organic mixtures. *Desalination and Water Treatment*. 2010;14(1–3):83–88. DOI: 10.5004/dwt.2010.1528.
20. Pandit P, Banerjee M, Gupta A. Growth and morphological analysis of ultra thin PMMA films prepared by Langmuir – Blodgett deposition technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;454:189–195. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.028.
21. Qiang Xie, Lu Wang, Yangyang Zhu, Qiang Sun, Lijuan Wang. Highly sensitive NO<sub>2</sub> sensors based on organic field effect transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA bilayer dielectrics by sol-spin coating. *Organic Electronics*. 2019;74:69–76. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.06.054.
22. Polyotov YaA, Bystrov SG, Kodolov VI. Investigation of polymethylmethacrylate films modified with supersmall quantities of copper/carbon nanocomposites by atomic force microscopy. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2014;16(1):103–108. Russian.
23. Kargin VA, Bakeev NF, Ryzhov VB. Structuration processes in solutions of hydrocarbon and of polyacrylate polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1959;1(2):180–184. Russian.

Получена 22.04.2021 / исправлена 05.07.2021 / принята 02.08.2021.  
Received 22.04.2021 / revised 05.07.2021 / accepted 02.08.2021.



## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ МАГНИЙ-ФОСФАТНЫХ И КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Н. С. АПАНАСЕВИЧ<sup>1)</sup>, К. Н. ЛАПКО<sup>1), 2)</sup>, А. Н. КУДЛАШ<sup>2)</sup>, А. А. СОКОЛ<sup>2)</sup>,  
Ю. Д. КЛЯВЛИН<sup>2)</sup>, К. В. ВИШНЕВСКИЙ<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Разработаны и исследованы термостойкие композиционные материалы на основе твердых магний-фосфатных, кальций-фосфатных, а также смешанных кальций-магний-фосфатных связующих, изучены термические и фазовые превращения, определены прочностные характеристики композитов в диапазоне температур 20–1000 °С. Показано, что полученные фосфатные композиты обладают высокими прочностными свойствами (прочность при сжатии достигает 120–130 МПа) и имеют высокую термическую стабильность в интервале температур

### Образец цитирования:

Апанасевич НС, Лапко КН, Кудлаш АН, Сокол АА, Клявлин ЮД, Вишневский КВ. Получение и исследование термостойких композитов на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:50–61. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-50-61>

### For citation:

Apanasevich NS, Lapko KN, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Vishnevskii KV. Preparation and study of thermostable composites based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate binders. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2:50–61. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-50-61>

### Авторы:

**Наталья Сергеевна Апанасевич** – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Константин Николаевич Лапко** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред<sup>1)</sup>, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета<sup>2)</sup>.

**Александр Николаевич Кудлаш** – старший преподаватель кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

**Алексей Анатольевич Сокол** – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета.

**Юрий Дмитриевич Клявлин** – студент химического факультета. Научный руководитель – К. Н. Лапко.

**Константин Викторович Вишневский** – кандидат технических наук, доцент; директор Республиканского научно-практического центра нефтехимических технологий и производств.

### Authors:

**Natalia S. Apanasevich**, junior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

[natalia\\_apanasevich@mail.ru](mailto:natalia_apanasevich@mail.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-0848-9678>

**Konstantin N. Lapko**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems<sup>a</sup> and leading researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

[lapkokn@bsu.by](mailto:lapkokn@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-3148-2976>

**Alexander N. Kudlash**, senior lecturer at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

[kudlash@bsu.by](mailto:kudlash@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0001-6794-7424>

**Aliaksei A. Sokal**, junior researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

[sokolaa@bsu.by](mailto:sokolaa@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0001-6768-0264>

**Yury D. Kliaulin**, student at the faculty of chemistry.

[klyvlin\\_y@mail.ru](mailto:klyvlin_y@mail.ru)

**Konstantin V. Vishnevskii**, PhD (engineering), docent; director of the Republican Scientific and Practical Center for Petrochemical Technologies and Production.

[vik@belstu.by](mailto:vik@belstu.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-1720-2229>





до 1000 °С. Малая потеря массы исследованных композитов (не более 10 %) и отсутствие значительных термоэффектов свидетельствуют о перспективности их использования в качестве термостойкой матрицы для получения функциональных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** термостойкие композиты; твердые фосфатные связующие; магний-фосфатное связующее; кальций-фосфатное связующее; смешанные кальций-магний-фосфатные связующие; оксид алюминия; нитрид алюминия; доломит.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.07.2 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия»).

## PREPARATION AND STUDY OF THERMOSTABLE COMPOSITES BASED ON SOLID MAGNESIUM PHOSPHATE AND CALCIUM PHOSPHATE BINDERS

N. S. APANASEVICH<sup>a</sup>, K. N. LAPKO<sup>a, b</sup>, A. N. KUDLASH<sup>b</sup>, A. A. SOKAL<sup>b</sup>,  
Yu. D. KLIULIN<sup>b</sup>, K. V. VISHNEVSKII<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>c</sup>Belarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. N. Kudlash (kudlash@bsu.by)

Thermostable composite materials based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate, as well as hybrid calcium magnesium phosphate binders have been developed and investigated. Thermal and phase transformations of the phosphate composites have been studied. Strength characteristics of composite materials have been determined in the temperature range of 20–1000 °C. It is shown that the obtained phosphate composites have high strength properties (compressive strength reaches 120–130 MPa) and are characterised by high thermal stability in the temperature range up to 1000 °C. The low weight loss of the studied composites (no more than 10 %) and the absence of significant thermal effects indicate that they are promising for use as a thermostable matrix for obtaining functional composite materials.

**Keywords:** thermostable composites; solid phosphate binders; magnesium phosphate binder; calcium phosphate binder; hybrid calcium magnesium phosphate binders; aluminum oxide; aluminum nitride; dolomite.

**Acknowledgements.** Authors gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.07.2 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry»).

### Введение

На современном этапе развития науки и технологии весьма актуальны исследования по разработке фосфатных композиционных материалов (КМ) с регулируемыми свойствами [1–9]. Среди большого разнообразия этих композитов особый интерес представляют термостойкие материалы на основе неорганических фосфатных связующих [10–12]. Данный тип КМ выгодно отличается от остальных долговечностью и возможностью использования в широком интервале температур (от –200 до +2000 °С). Кроме того, производство подобных композитов является безотходным и не требует сложного технологического оборудования.

С применением фосфатных связующих получают такие термостойкие КМ, как теплоизолирующие и огнезащитные покрытия, клеевые композиции, текстолиты, огнеупорные материалы (футеровки, бетоны), безобжиговая керамика, краски, компаунды и т. д. [13–17].

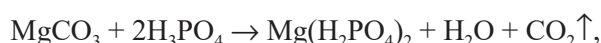
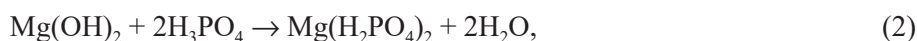
Для изготовления термостойких композитов в настоящее время широко используют жидкие фосфатные связующие. Однако при этом возникают определенные трудности: жидкие связующие, как правило, неустойчивы при хранении, постепенно в растворах происходят процессы кристаллизации, приводящие к значительному усложнению технологических операций при их применении. В связи с этим в современном материаловедении достаточно актуальным становится поиск более эффективных методов и технологий изготовления фосфатных композитов.



Переход на твердые фосфатные связующие (по аналогии с технологией сухих строительных смесей) значительно упрощает и совершенствует процесс изготовления термостойких фосфатных материалов. При производстве КМ указанная технология обладает рядом преимуществ, так как в результате увеличиваются сроки хранения и использования смесей, снижается материалоемкость работ, в процессе подготовки сырья обеспечиваются соблюдение строго оптимизированного фракционного состава исходных компонентов и точное их дозирование [18–20].

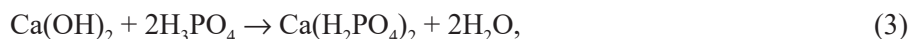
Обычно фосфатные связующие представляют собой растворы фосфатов металлов, чаще дигидрофосфатов, получаемых нейтрализацией кислоты с помощью оксидов и гидроксидов или растворением реактивных фосфатов в воде [14].

Так, например, магний-фосфатное связующее (МФС) получают в результате реакций растворения оксида, гидроксида, карбоната или основного карбоната магния в ортофосфорной кислоте в соответствии со следующими уравнениями [14; 21]:



В результате синтеза образуются прозрачные вязкие растворы с хорошей клеящей способностью и стабильностью до 5 сут, после этого времени начинаются процессы медленной кристаллизации [14]. Магний-фосфатное связующее представляет собой водный раствор однозамещенного фосфата магния ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) [14; 16].

Кальций-фосфатное связующее (КФС) получают при взаимодействии гидроксида или карбоната кальция с ортофосфорной кислотой:



а также растворением в воде выпускаемого промышленностью дигидрофосфата кальция [15; 22].

Кальций-фосфатное связующее представляет собой водный раствор однозамещенного фосфата кальция ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) [23].

В работах [18–20] было показано, что замена жидких фосфатных связующих на твердые приводит к улучшению функциональных характеристик материалов, полученных с их применением. Твердые связующие являются стабильными при хранении, композиты на их основе имеют высокие эксплуатационные свойства [24; 25].

Среди твердых фосфатных связующих наибольший интерес представляют дигидрофосфаты магния и кальция. Следует отметить, что в качестве твердых МФС может быть использован как безводный дигидрофосфат магния ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ), так и его кристаллогидраты состава  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [26], в качестве твердых КФС – безводный дигидрофосфат кальция ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) и его кристаллогидрат состава  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22; 26].

Публикации по применению твердых МФС и КФС немногочисленны. Работы, в которых для получения термостойких КМ используют твердые смешанные кальций-магний-фосфатные связующие (КМФС), отсутствуют. Применение природного минерала доломита, являющегося доступным кальций- и магнийсодержащим сырьем в Республике Беларусь, для производства смешанных связующих позволит уменьшить стоимость конечного продукта.

Цель работы – получение и исследование твердых фосфатных связующих, разработка и изучение составов термостойких композитов на их основе для создания материалов различного функционального назначения.

### Материалы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; электрокорунд, фракция – F1000,  $d_{\text{частиц}} = 2\text{--}10$  мкм) (АО «РУСАЛ Бокситогорский глинозем», Россия), нитрид алюминия (AlN) Grade A ( $d_{\text{частиц}} = 0,01\text{--}0,10$  мкм) (ООО «Плазма, керамика, технология», Латвия), оксид магния (MgO) марки «Ч. д. а.» (ЗАО «Пять океанов», Беларусь), гидроксид магния ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) марки «Ч. д. а.» (завод «Красный химик», Россия), гидроксид кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) марки «Ч. д. а.» (АО «Вектон», Россия), карбонат



кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) (ЗАО «Пять океанов»), ортофосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) марки «х. ч.» (ООО «Химре-активкомплект», Беларусь), доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ; доломит тонкодисперсный для бетонов и строительных растворов ДТ-1 (СТБ 2060-2010)) (ОАО «Доломит», Беларусь).

Синтез МФС и КФС проводили путем добавления при непрерывном перемешивании суспензии  $\text{MgO}$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaCO}_3$ ) в охлажденные до  $0-5^\circ\text{C}$  растворы концентрированной ортофосфорной кислоты (массовая доля ( $w$ )  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 85 %), взятые в стехиометрическом соотношении. Затем реакционную смесь нагревали до  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Получение МФС описывается уравнениями химических реакций (1) и (2), КФС – уравнениями (3) и (4).

В результате синтеза МФС образовался вязкий раствор, который закристаллизовался через 3–5 сут при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы были отделены от раствора и промыты ацетоном. В процессе синтеза КФС образования гомогенной системы не происходило, в итоге получилась высоковязкая суспензия, которая закристаллизовалась в течение 3–5 сут.

Синтезированные МФС и КФС после высушивания на воздухе (при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  и относительной влажности 75–85 %) измельчали до порошкообразного состояния и использовали в сухом виде для получения на их основе КМ. Установлено, что твердые фосфатные связующие являются негигроскопичными и имеют неограниченный срок годности при соблюдении соответствующих условий хранения.

Смешанные КМФС были синтезированы с применением как исходного доломита, так и доломита, предварительно термообработанного (ТО) до  $1000^\circ\text{C}$  в целях уменьшения газообразования в процессе синтеза связующего, вызванного выделением  $\text{CO}_2$ . Получение КМФС осуществляли путем добавления при непрерывном перемешивании водной суспензии доломита в концентрированную ортофосфорную кислоту ( $w = 85\%$ ), взятую в стехиометрическом соотношении. Затем реакционную смесь нагревали до  $100^\circ\text{C}$ , синтез вели до прекращения выделения газа (около 2 ч). В результате образовывались высоковязкие суспензии.

Наполнитель для фосфатных композитов получали смешиванием порошков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}$  в массовом соотношении 9 : 1 [18; 24].

Образцы термостойких КМ на основе твердых фосфатных связующих изготовлены путем тщательного перетирания в ступке наполнителя и твердого связующего с последующим добавлением необходимого количества воды. Полученную однородную смесь просеивали и прессовали в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 9–10 мм. Удельное давление прессования образцов составляло 160 МПа. После отверждения композитов на воздухе в течение 2 сут была проведена их термообработка в воздушной атмосфере в печи SNOL (*Umega*, Литва) со скоростью нагревания  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $200^\circ\text{C}$ ,  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале  $200-300^\circ\text{C}$ ,  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале  $300-600^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  свыше  $600^\circ\text{C}$ .

**Физико-химическое исследование КМ.** Образцы для термического анализа были отверждены при комнатной температуре и растерты до порошкообразного состояния. Исследования выполняли с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 C (*Netzsch*, Германия) при нагревании композитов от 20 до  $1000^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Навеска образца составляла от 5 до 10 мг.

Испытания на прочность при сжатии ( $\sigma_{\text{сж}}$ ) термостойких композитов проводили на универсальной испытательной машине MTS Criterion 43 (*MTS Systems Corporation*, США) со скоростью траверсы 5 мм/мин.

Рентгенограммы образцов были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta$ , равном  $5-80^\circ$ , со скоростью развертки  $1^\circ$  в минуту. Предварительно образцы для рентгенофазового анализа были обработаны при определенных температурах. Идентификацию кристаллических фаз композитов проводили с использованием программы PCPDFWIN.

## Результаты и их обсуждение

**Физико-химическое исследование твердых фосфатных связующих.** Как показали результаты исследования фазового состава синтезированного твердого МФС (рис. 1), образец характеризуется наличием хорошо закристаллизованной фазы, которая соответствует тетрагидрату дигидрофосфата магния состава  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты термического анализа образца твердого МФС, представленные на рис. 2, показывают наличие нескольких эндоэффектов в интервале  $100-500^\circ\text{C}$  и одного экзоэффекта при  $650^\circ\text{C}$ , общая потеря массы образца при его нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  составила ~35 %.

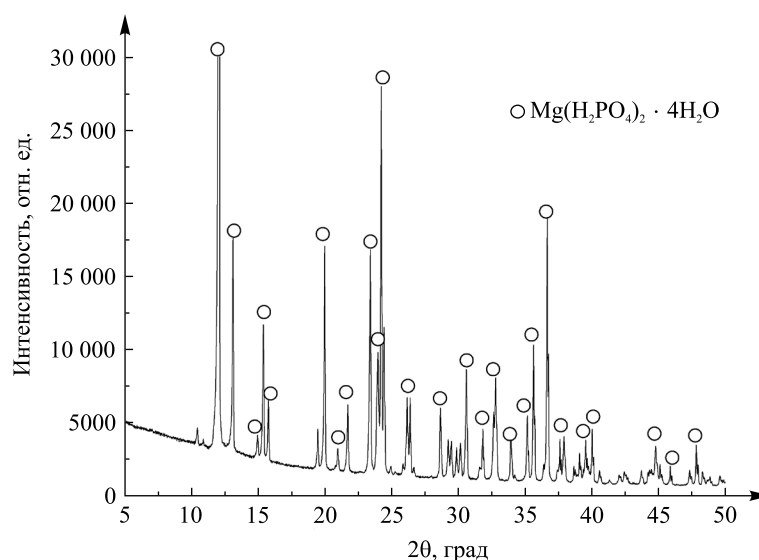


Рис. 1. Рентгенограмма твердого МФС

Fig. 1. XRD pattern of solid magnesium phosphate binder

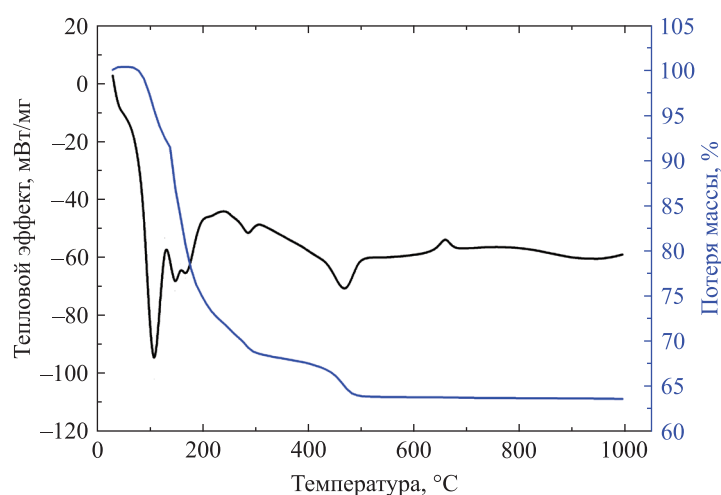


Рис. 2. Термограмма твердого МФС

Fig. 2. TG-DSC curves of solid magnesium phosphate binder

Согласно литературным данным [27–29] и результатам проведенного термического и рентгенофазового анализа дегидратация тетрагидрата дигидрофосфата магния происходит ступенчато. Так, при нагревании до 200 °С в две стадии удаляется кристаллизационная вода и образуется дигидрофосфат магния ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ). При дальнейшем повышении температуры до 300 °С вследствие поликонденсационных процессов с участием водородсодержащих фосфатных анионов формируется двухзамещенный пирофосфат магния ( $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), а также высокомолекулярные фосфаты. После полного удаления конденсационной воды при 500 °С образуется метафосфат магния ( $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ ), экзоэффект кристаллизации которого фиксируется при ~650 °С.

Исследование фазового состава твердого КФС (рис. 3) показало, что полученный образец представляет собой кристаллическую фазу моногидрата дигидрофосфата кальция состава  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Термическое исследование (рис. 4) синтезированного твердого КФС и анализ литературных данных [26; 28; 29] показали, что его превращения при нагревании в общем аналогичны поведению твердого МФС. Однако, в отличие от термограммы МФС, на термограмме КФС экзоэффект, связанный с кристаллизацией метафосфата после окончания процессов дегидратации, фиксируется при более низкой температуре (~440 °С). Еще одно отличие в поведении КФС наблюдается при 950 °С и связано с появлением эндоэффекта, который соответствует плавлению метафосфата кальция.

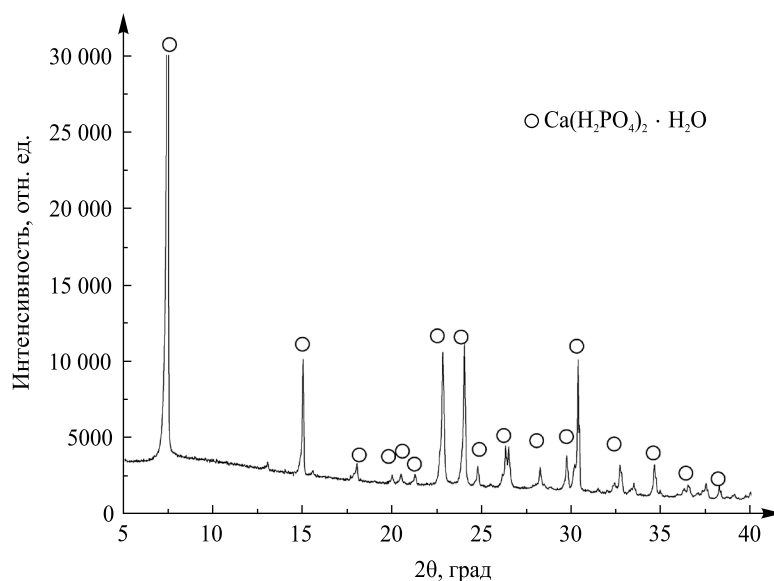


Рис. 3. Рентгенограмма твердого КФС

Fig. 3. XRD pattern of solid calcium phosphate binder

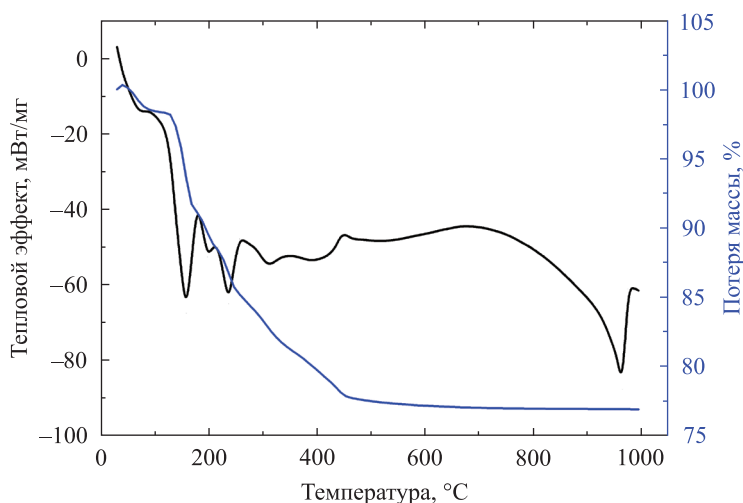


Рис. 4. Термограмма твердого КФС

Fig. 4. TG-DSC curves of solid calcium phosphate binder

**Термостойкие композиты на основе твердых МФС и КФС.** Разработаны и исследованы составы образцов термостойких КМ на основе твердых МФС и КФС. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание воды в данных композитах составляет 4–6 мас. %. Использование меньшего количества воды не позволяет получать образцы с достаточной прочностью, в то время как при введении воды в количестве более 6 мас. % перетираемая масса становится пластичной, что делает невозможным формирование композитов описанным в методике способом.

Термические превращения фосфатных композитов на основе твердых МФС и КФС описываются термограммами, приведенными на рис. 5 и 6.

Анализ полученных результатов показывает, что при нагревании до 200 °С для обоих типов композитов наблюдаются эндозффекты, связанные с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–1000 °С фиксируется только экзоэффект кристаллизации  $\text{AlPO}_4$  с максимумом при ~650 °С. На термогравиметрической кривой наблюдается плавное уменьшение массы образцов, обусловленное удалением воды, образовавшейся как в результате поликонденсации протонсодержащих фосфатных групп, так и кислотно-основного взаимодействия наполнителя и связующего. Общая потеря массы обоих образцов составляет менее 9 %, причем наиболее существенная потеря происходит при термообработке до 200 °С. Именно этот факт позволил в дальнейшем определить указанную температуру в качестве важного критерия, необходимого для получения термостойких композитов и изучения их функциональных характеристик.

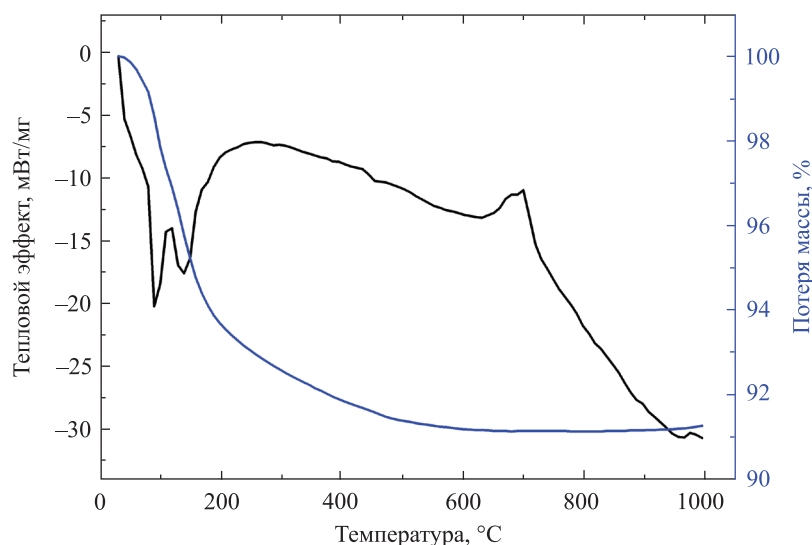


Рис. 5. Термограмма фосфатного композита на основе твердого МФС  
( $w_{\text{МФС}} = 20\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 75\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ )

Fig. 5. TG-DSC curves of composite material based on solid magnesium phosphate binder ( $w_{\text{binder}} = 20\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 75\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ )

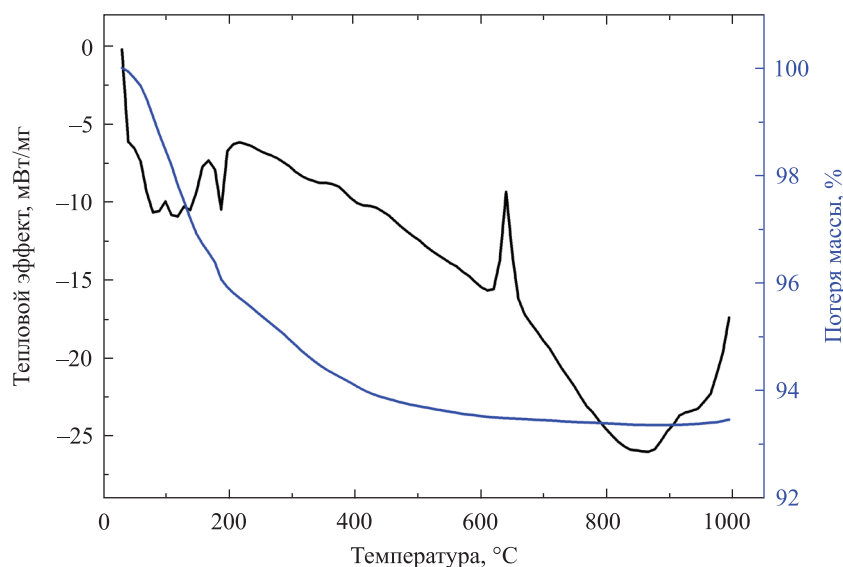
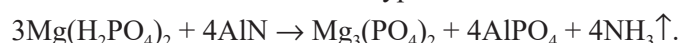


Рис. 6. Термограмма фосфатного композита на основе твердого КФС  
( $w_{\text{КФС}} = 15\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 80\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ )

Fig. 6. TG-DSC curves of composite material based on solid calcium phosphate binder ( $w_{\text{binder}} = 15\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 80\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ )

Исследование фазовых превращений КМ на основе твердого МФС при термообработке до 1000 °C (рис. 7) показало, что при комнатной температуре основными кристаллическими фазами композита являются компоненты наполнителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ) и связующее. При термообработке композита до 200 °C рефлексы, соответствующие  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , исчезают, что связано с удалением кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–600 °C кристаллическими фазами композита являются только компоненты наполнителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ), а связующее и продукты взаимодействия находятся в рентгеноаморфном состоянии. После термообработки выше 600 °C в композите появляется кристаллическая фаза ортофосфата алюминия ( $\text{AlPO}_4$ ), который образуется в результате химического взаимодействия нитрида алюминия и МФС в соответствии с уравнением



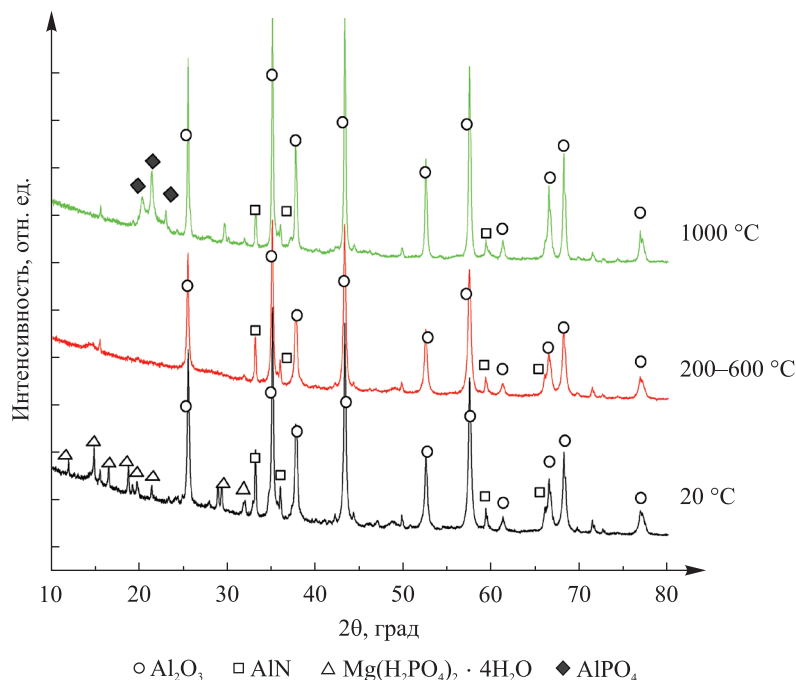


Рис. 7. Рентгенограммы образцов фосфатных композитов на основе твердого МФС ( $w_{\text{МФС}} = 20\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 75\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ ) при различных температурах обработки

Fig. 7. XRD patterns of solid magnesium phosphate composites ( $w_{\text{binder}} = 20\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 75\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ ) at various treating temperatures

Как показали результаты изучения прочностных свойств (рис. 8 и 9), полученные на основе МФС и КФС композиты в исследованном интервале температур обладают высокими значениями прочности на сжатие. Установлено, что наиболее оптимальное содержание твердого МФС в изучаемых системах составляет 20 мас. %, КФС – 15 мас. %. Следует отметить, что композиты на основе КФС уступают в прочности композитам на основе МФС. Так, прочность на сжатие композитов на основе МФС достигает 120–130 МПа, а композитов на основе КФС не превышает 70–80 МПа. Термообработка композитов до 1000 °C приводит к последовательному увеличению их прочности в 1,5–2,0 раза.

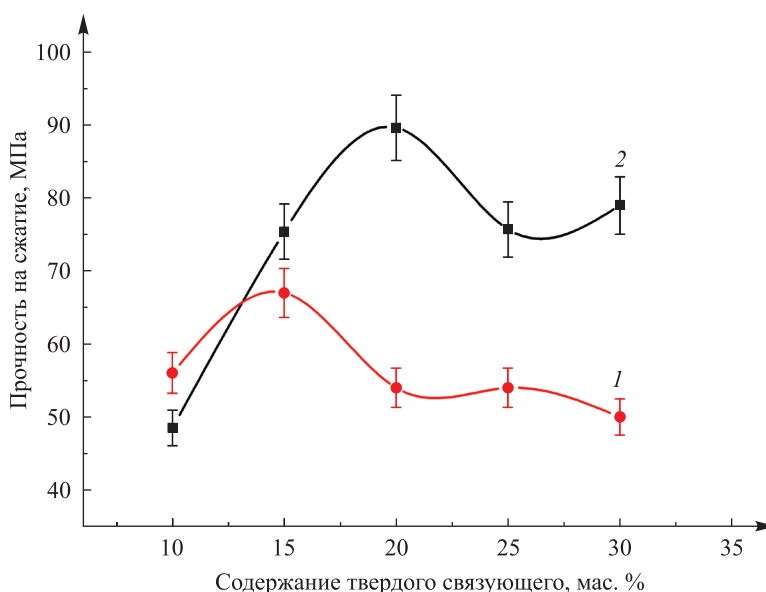


Рис. 8. Зависимость прочности фосфатных композитов от содержания твердых связующих ( $T_{\text{ТО}} = 200\text{ °C}$ ): 1 – КФС; 2 – МФС

Fig. 8. Dependence of compressive strength of the composites on the content of solid phosphate binders ( $T_{\text{treating}} = 200\text{ °C}$ ): 1 – calcium phosphate binder; 2 – magnesium phosphate binder

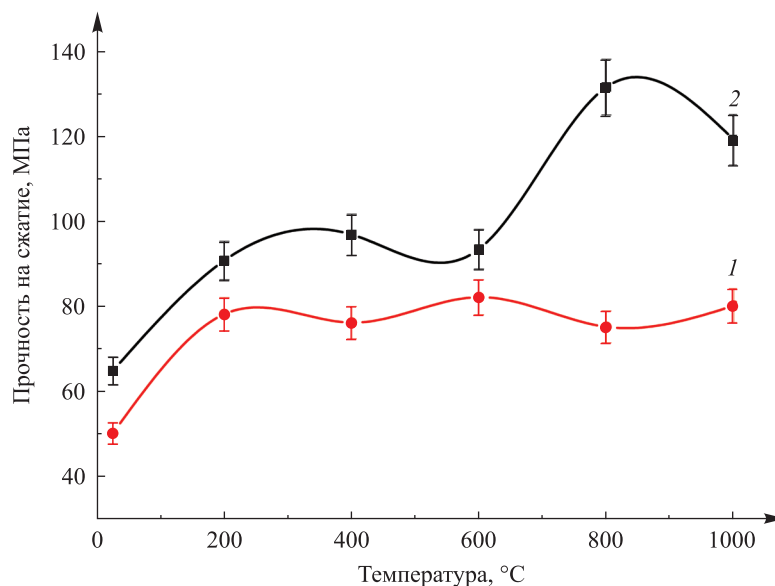


Рис. 9. Зависимость прочности композитов на основе твердых связующих от температуры обработки:  
1 – КФС ( $w_{\text{КФС}} = 15\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 80\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ );  
2 – МФС ( $w_{\text{МФС}} = 20\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 75\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ )

Fig. 9. Dependence of compressive strength of the composites on treating temperature:  
1 – solid calcium phosphate binder ( $w_{\text{binder}} = 15\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 80\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ );  
2 – solid magnesium phosphate binder ( $w_{\text{binder}} = 20\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 75\%$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$ )

**Термостойкие композиты на основе смешанных КМФС.** С использованием смешанных КМФС, синтезированных из природного доломита, получены термостойкие КМ, изучены их прочностные свойства. Результаты, представленные на рис. 10, показывают, что композиты на основе КМФС обладают высокими прочностными свойствами (предел прочности при сжатии составляет 80–90 МПа после обработки при температуре 200 °C). Наиболее оптимальное содержание смешанного связующего в составе композита – 30 мас. %. Показатели прочности КМ на основе связующих, полученных из исходного и термообработанного доломита, в целом имеют близкие значения.

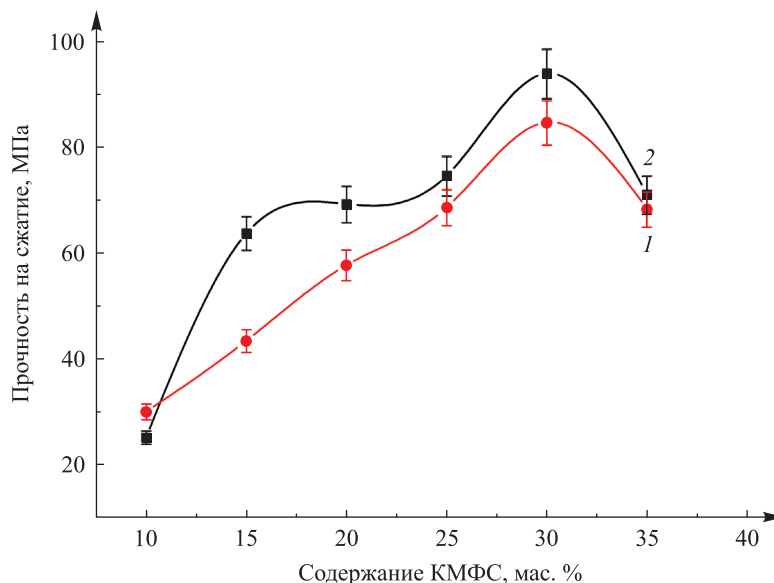


Рис. 10. Зависимость прочности фосфатных композитов от содержания КМФС ( $T_{\text{ТО}} = 200\text{ °C}$ ):  
1 – связующее на основе исходного доломита;  
2 – связующее на основе термообработанного доломита

Fig. 10. Dependence of compressive strength of composites on the content of calcium magnesium phosphate binder ( $T_{\text{treating}} = 200\text{ °C}$ ):  
1 – raw dolomite binder; 2 – thermally treated dolomite binder



Результаты термического анализа образца КМ на основе смешанного КМФС (рис. 11) показывают, что характер термических превращений изученного композита в общем аналогичен описанным ранее процессам для композитов на основе индивидуальных твердых МФС и КФС. В температурном интервале 20–200 °С наблюдаются два эндозффекта, связанных с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. При дальнейшем нагревании до 1000 °С происходит плавное уменьшение массы, согласно термогравиметрической кривой общая потеря массы композита составляет 9 %. Наличие небольшого экзозффекта при 670 °С, который не сопровождается изменением массы образца, обусловлено процессами кристаллизации  $\text{AlPO}_4$ .

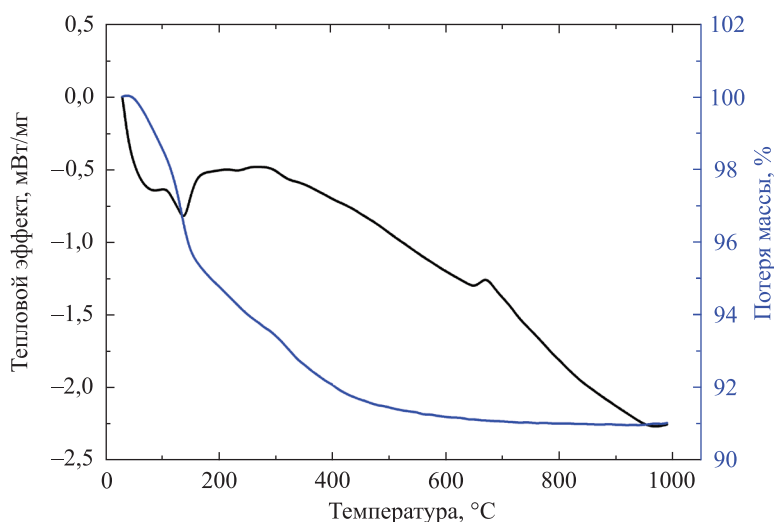


Рис. 11. Термограмма композита на основе смешанных КМФС ( $w_{\text{КМФС}} = 30 \%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 70 \%$ )

Fig. 11. TG-DSC curves of composite material based on hybrid calcium magnesium phosphate binder ( $w_{\text{binder}} = 30 \%$ ,  $w_{\text{filler}} = 70 \%$ )

Таким образом, использование местного природного минерала доломита для синтеза смешанных КМФС обеспечивает получение термостойких КМ с высокими прочностными свойствами и снижение стоимости конечного продукта.

### Заключение

Синтезированы твердые МФС и КФС. Изучены их фазовый состав и термическое поведение. Установлено, что твердое МФС представляет собой тетрагидрат дигидрофосфата магния ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), а кристаллическая фаза КФС соответствует моногидрату дигидрофосфата кальция ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Разработаны и исследованы термостойкие КМ на основе твердых МФС и КФС. Показано, что оптимальное содержание твердого МФС в изучаемых системах составляет 20 мас. %, твердого КФС – 15 мас. %. Композиты на основе твердых фосфатных связующих обладают высокими прочностными свойствами в интервале температур 20–1000 °С.

Предложена методика синтеза смешанных КМФС из природного минерала доломита (отечественное сырье). На их основе получены термостойкие фосфатные композиты, обладающие высокими прочностными свойствами ( $\sigma_{\text{сж}} = 80\text{--}90$  МПа) и имеющие высокую стабильность в интервале температур 20–1000 °С.

Таким образом, показана и обоснована возможность использования как индивидуальных твердых МФС и КФС, так и смешанных КМФС, в том числе синтезированных из белорусского природного сырья, для получения на их основе термостойких КМ с высокими прочностными свойствами.

### Библиографические ссылки

1. Trombetta R, Inzana JA, Schwarz EM, Kates SL, Awad HA. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. *Annals of Biomedical Engineering*. 2017;45(1):23–44. DOI: 10.1007/s10439-016-1678-3.
2. Othman Z, Mohren RJC, Cillero-Pastor B, Shen Z, Lacroix YSNW, Guttentplan APM, et al. Comparative proteomic analysis of human mesenchymal stromal cell behavior on calcium phosphate ceramics with different osteoinductive potential. *Materials Today Bio*. 2020;7:100066. DOI: 10.1016/j.mtbio.2020.100066.



3. Yan Tao, Lai Zhenyu, Ren Chunrong, Wang Yuanyuan, Hu Zhichao, He Xin, et al. Study on solidification properties of chemically bonded phosphate ceramics for cesium radionuclides. *Ceramics International*. 2020;46(10 part A):14964–14971. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.025.
4. Plyushch A, Macutkevicius J, Svirskas S, Banys J, Plausinaitiene V, Bychanok Dz, et al. Silicon carbide/phosphate ceramics composite for electromagnetic shielding applications: whiskers vs particles. *Applied Physics Letters*. 2019;114(18):183105. DOI: 10.1063/1.5093421.
5. Tingjie Chen, Zhenzeng Wu, Xiaodong Alice Wang, Wei Wang, Daobang Huang, Qihua Wei, et al. Hierarchical lamellar aluminophosphate materials with porosity as ecofriendly inorganic adhesive for wood-based boards. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(5):6273–6280. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00078.
6. Miguel VC, Fini DS, Pinto VS, Moreira MH, Pandolfelli VC, Luz AP. Crack-free caustic magnesia-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2021;47(12):17255–17261. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.036.
7. Abyzov VA. Lightweight refractory concrete based on aluminum-magnesium-phosphate binder. *Procedia Engineering*. 2016;150:1440–1445. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.077.
8. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLD FORUM*. 2018;10(2):68–73.
9. Brokesh AM, Gaharwar AK. Inorganic biomaterials for regenerative medicine. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(5):5319–5344. DOI: 10.1021/acsaami.9b17801.
10. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. I. Literature review. *Journal of the American Ceramic Society*. 1950;33(8):239–241. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14171.x.
11. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. IV. Mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.
12. Дудеров ГН, Рыжиков ВИ. О применении фосфатов алюминия в качестве связки для высокоогнеупорных покрытий по металлу. *Труды Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева*. 1957;24:190–198.
13. Судакас ЛГ. *Фосфатные вяжущие системы*. Санкт-Петербург: Квинтет; 2008. 260 с.
14. Сычев ММ. *Неорганические клеи*. 2-е издание. Ленинград: Химия; 1986. 152 с.
15. Копейкин ВА, Петрова АП, Рашкован ИЛ. *Материалы на основе металлофосфатов*. Москва: Химия; 1976. 200 с.
16. Копейкин ВА, Климентьева ВС, Красный БЛ. *Огнеупорные растворы на фосфатных связующих*. Москва: Металлургия; 1986. 240 с.
17. Петрова АП. *Термостойкие клеи*. Москва: Химия; 1977. 200 с.
18. Лапко КН, Выдумчик ГН, Галеева НИ. Использование фосфатных вяжущих для изготовления сухих строительных смесей. *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2010;6:78–83.
19. Лапко КН, Апанасевич НС, Шульга ТН, Кудлаш АН, Галеева НН. Применение твердых фосфатных связующих в качестве компонентов сухих строительных смесей для получения термостойких функциональных композиционных материалов. *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2015;2–3:78–83.
20. Апанасевич НС, Кудлаш АН, Лапко КН. Термостойкие композиты на основе твердых магниевых и кальциевых фосфатных связующих. В: Бабкин ОЭ, Ильина ВВ, Пантелеев ИБ, Строкова ВВ, редакторы. *Инновационные материалы и технологии в дизайне. VI Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых; 26–27 марта 2020 г.; Санкт-Петербург, Россия*. Санкт-Петербург: СПбГИК; 2020. с. 56–57.
21. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramics*. [S. l.]: Elsevier; 2004. 304 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5.
22. Каназава Т. *Неорганические фосфатные материалы*. Шпак АП, Карбовский ВЛ, переводчики. Киев: Наукова думка; 1998. 297 с.
23. Будников ПП, Хорошавин ЛБ. *Огнеупорные бетоны на фосфатных связках*. Москва: Металлургия; 1971. 192 с.
24. Apanasevich N, Sokol A, Lapko K, Kudlash A, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B):12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.
25. Апанасевич НС, Лапко КН, Кудлаш АН, Сокол АА, Ломоносов ВА, Лесникович АИ и др. Термостойкие композиционные наноматериалы на основе твердого магниевых-фосфатного связующего. *Nano Studies*. 2015;12:197–204.
26. Щегров ЛН. *Фосфаты двухвалентных металлов*. Киев: Наукова думка; 1987. 216 с.
27. Хорошавин ЛБ, Перепелицын ВА, Кононов ВА. *Магнезиальные огнеупоры*. Москва: Интернет инжиниринг; 2001. 576 с.
28. Гольинко-Вольфсон СЛ, Сычев ММ, Судакас ЛГ. *Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий*. Ленинград: Химия; 1968. 189 с.
29. Констант ЗА, Диндуне АП. *Фосфаты двухвалентных металлов*. Рига: Зинатне; 1987. 387 с.

## References

1. Trombetta R, Inzana JA, Schwarz EM, Kates SL, Awad HA. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. *Annals of Biomedical Engineering*. 2017;45(1):23–44. DOI: 10.1007/s10439-016-1678-3.
2. Othman Z, Mohren RJC, Cillero-Pastor B, Shen Z, Lacroix YSNW, Guttenplan APM, et al. Comparative proteomic analysis of human mesenchymal stromal cell behavior on calcium phosphate ceramics with different osteoinductive potential. *Materials Today Bio*. 2020;7:100066. DOI: 10.1016/j.mtbio.2020.100066.
3. Yan Tao, Lai Zhenyu, Ren Chunrong, Wang Yuanyuan, Hu Zhichao, He Xin, et al. Study on solidification properties of chemically bonded phosphate ceramics for cesium radionuclides. *Ceramics International*. 2020;46(10 part A):14964–14971. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.025.
4. Plyushch A, Macutkevicius J, Svirskas S, Banys J, Plausinaitiene V, Bychanok Dz, et al. Silicon carbide/phosphate ceramics composite for electromagnetic shielding applications: whiskers vs particles. *Applied Physics Letters*. 2019;114(18):183105. DOI: 10.1063/1.5093421.
5. Tingjie Chen, Zhenzeng Wu, Xiaodong Alice Wang, Wei Wang, Daobang Huang, Qihua Wei, et al. Hierarchical lamellar aluminophosphate materials with porosity as ecofriendly inorganic adhesive for wood-based boards. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(5):6273–6280. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00078.



6. Miguel VC, Fini DS, Pinto VS, Moreira MH, Pandolfelli VC, Luz AP. Crack-free caustic magnesia-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2021;47(12):17255–17261. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.036.
7. Abyzov VA. Lightweight refractory concrete based on aluminum-magnesium-phosphate binder. *Procedia Engineering*. 2016;150:1440–1445. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.077.
8. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLDFORUM*. 2018;10(2):68–73.
9. Brokesh AM, Gaharwar AK. Inorganic biomaterials for regenerative medicine. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(5):5319–5344. DOI: 10.1021/acsami.9b17801.
10. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. I. Literature review. *Journal of the American Ceramic Society*. 1950;33(8):239–241. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14171.x.
11. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. IV. Mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.
12. Duderov GN, Ryzhikov VI. [On the use of aluminum phosphates as a binder for highly refractory coatings for metal]. *Trudy Moskovskogo khimiko-tekhnologicheskogo instituta imeni D. I. Mendeleeva*. 1957;24:190–198. Russian.
13. Sudakas LG. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg: Kvintet; 2008. 260 p. Russian.
14. Sychev MM. *Neorganicheskie klei* [Inorganic adhesives]. 2<sup>nd</sup> edition. Leningrad: Khimiya; 1986. 152 p. Russian.
15. Kopeikin VA, Petrova AP, Rashkovan IL. *Materialy na osnove metallofosfatov* [Materials based on metal phosphates]. Moscow: Khimiya; 1976. 200 p. Russian.
16. Kopeikin VA, Kliment'eva VS, Krasnyi BL. *Ogneupornye rastvory na fosfatnykh svyazuyushchikh* [Refractory solutions based on phosphate binders]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 240 p. Russian.
17. Petrova AP. *Termostoikiye klei* [Thermoresistant adhesives]. Moscow: Khimiya; 1977. 200 p. Russian.
18. Lapko KN, Vyduchik GN, Galeeva NI. The usage of phosphatic bonding agents for dry building mixture production. *ALIT-inform: Cement. Concrete. Dry Mixtures*. 2010;6:78–83. Russian.
19. Lapko KN, Apanasevich NS, Shulga TN, Kudlash AN, Galeyeva NN. Dry building mixtures based on solid phosphate binders for thermostable functional composite materials. *ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures*. 2015;2–3:78–83. Russian.
20. Apanasevich NS, Kudlash AN, Lapko KN. [Thermostable composites based on solid magnesium and calcium phosphate binders]. In: Babkin OE, Il'ina VV, Panteleev IB, Strokova VV, editors. *Innovatsionnye materialy i tekhnologii v dizaine. VI Vserossiiskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya s uchastiem molodykh uchennykh; 26–27 marta 2020 g.; Sankt-Peterburg, Rossiya* [Innovative materials and technologies in design. 6<sup>th</sup> All-Russian scientific and practical conference with the participation of young scientists; 2020 March 26–27; Saint Petersburg, Russia]. Saint Petersburg: SPbGikIT; 2020. p. 56–57. Russian.
21. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramics*. [S. l.]: Elsevier; 2004. 304 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5.
22. Kanazawa T. *Inorganic phosphate materials*. Oxford: Elsevier Science & Technology; 1989. 306 p. Russian edition: Kanazawa T. *Neorganicheskie fosfatnye materialy*. Shpak AP, Karbovskii VL, translators. Kyiv: Naukova dumka; 1998. 297 p.
23. Budnikov PP, Khoroshavin LB. *Ogneupornye betony na fosfatnykh svyazkakh* [Refractory concretes with phosphate binders]. Moscow: Metallurgiya; 1971. 192 p. Russian.
24. Apanasevich N, Sokol A, Lapko K, Kudlash A, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B):12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.
25. Apanasevich NS, Lapko KN, Kudlash AN, Sokol AA, Lomonosov VA, Lesnikovich AI, et al. [Thermostable composite nano-materials based on solid magnesium phosphate binder]. *Nano Studies*. 2015;12:197–204. Russian.
26. Shchegrov LN. *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov* [Divalent metal phosphates]. Kyiv: Naukova dumka; 1987. 216 p. Russian.
27. Khoroshavin LB, Perepelitsyn VA, Kononov VA. *Magnezial'nye ogneupory* [Magnesia refractories]. Moscow: Internet inzhiniring; 2001. 576 p. Russian.
28. Golynko-Vol'fon SL, Sychev MM, Sudakas LG. *Khimicheskie osnovy tekhnologii i primeneniya fosfatnykh svyazok i pokrytii* [Chemical bases of technology and application of phosphate binders and coatings]. Leningrad: Khimiya; 1968. 189 p. Russian.
29. Konstant ZA, Dindune AP. *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov* [Phosphates of divalent metals]. Riga: Zinatne; 1987. 387 p. Russian.

Получена 07.05.2021 / исправлена 09.07.2021 / принята 09.08.2021.  
Received 07.05.2021 / revised 09.07.2021 / accepted 09.08.2021.



## ПРОБООТБОР И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ УСТАНОВКИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С. М. ЛЕЩЕВ<sup>1)</sup>, Т. Н. ГЕНАРОВА<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

В настоящее время в мире наблюдается рост производства углеродных наноматериалов, что связано с их уникальными физико-механическими свойствами и применением в различных областях науки, промышленности и техники. Исследование химического состава отходящих газов установки пиролиза пропан-бутановой смеси при получении углеродных наноматериалов имеет научную и прикладную ценность, поскольку позволяет не только изучить химию процесса пиролиза углеводородных смесей, но и оценить степень токсичности отходящих газов пиролизных установок. Количественное определение полициклических ароматических углеводородов в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси при синтезе углеродных наноматериалов показало, что при пробоотборе с небольшим количеством адсорбента Supelpak-2, широко используемого в международных и отечественных методиках, не обеспечивается эффективное улавливание многоядерных ароматических углеводородов. По этой причине важным вопросом является разработка простой и эффективной методики пробоотбора полициклических ароматических углеводородов с последующим их анализом методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Принципиальная суть данной методики заключается в том, что улавливание отходящих газов проводится с помощью стекловолоконных фильтров, пропитанных малолетучим органическим растворителем – диэтиленгликолем, тетраэтиленгликолем или диметилсульфоксидом. Последний характеризуется наиболее высокой экстрагирующей способностью по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам, в том числе многоядерным (от четырех колец в молекуле). В результате разработанная методика позволяет повысить эффективность улавливания многоядерных ароматических углеводородов до 96–98 %, тогда как в случае применения твердого адсорбента при одинаковых условиях (режим пиролиза, время, температура, скорость отбора проб, масса картриджа) степень их извлечения составляет 1–5 %.

**Ключевые слова:** пробоотбор; полициклические ароматические углеводороды; экстракция; анализ ГХ-МС.

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность кандидату химических наук В. В. Грушевскому за помощь в проведении экспериментов, а также академику НАН Беларуси С. А. Жданку за предоставление установки пиролиза во временное пользование.

### Образец цитирования:

Лещев СМ, Генарова ТН. Пробоотбор и концентрирование полициклических ароматических углеводородов из отходящих газов установки синтеза углеродных наноматериалов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:62–73.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-62-73>

### For citation:

Leschev SM, Henarava TM. Sampling and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from exhaust gases from a plant for synthesis of carbon nanomaterials. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2:62–73. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-62-73>

### Авторы:

**Сергей Михайлович Лещев** – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

**Татьяна Николаевна Генарова** – кандидат химических наук; ученый секретарь.

### Authors:

**Sergei M. Leschev**, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

[leschev.sergey54@gmail.com](mailto:leschev.sergey54@gmail.com)

**Tatsiana M. Henarava**, PhD (chemistry); scientific secretary.  
[tatiana-susliako@mail.ru](mailto:tatiana-susliako@mail.ru)





# SAMPLING AND CONCENTRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM EXHAUST GASES FROM A PLANT FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS

S. M. LESCHEV<sup>a</sup>, T. M. HENARAVA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: T. M. Henarava (tatiana-susliako@mail.ru)

Currently, there is an increase in the production of carbon nanomaterials in the world, which is associated with their unique physical and mechanical properties and their use in various fields of science, industry and technology. Investigation of the chemical composition of waste gases from a propane-butane mixture pyrolysis unit during the synthesis of carbon nanomaterials is of scientific and applied value, since it allows one to study both the chemistry of the pyrolysis process of hydrocarbon mixtures and determine the degree of toxicity of waste gas from pyrolysis units. The quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gaseous products of pyrolysis of a propane-butane mixture during the synthesis of carbon nanomaterials has shown that when sampling with a small amount of the Supelpak-2 adsorbent, which is widely used in international and domestic methods, efficient capture of multinuclear aromatic hydrocarbons is not ensured. Therefore, an important research issue is the development of a simple and effective method for sampling polycyclic aromatic hydrocarbons with their subsequent GC-MS analysis. The principal essence of the technique is the impregnation of two fiberglass filters with an organic low-volatile solvent – diethylene glycol, tetraethylene glycol or dimethyl sulfoxide. The latter is characterised by the highest extracting power in relation to polycyclic aromatic hydrocarbons. The developed technique makes it possible to increase the efficiency of capturing multinuclear aromatic hydrocarbons (with four or more rings in a molecule) to 96–98 % compared to a solid adsorbent under equal conditions (pyrolysis conditions, weight of adsorbent equal with filters impregnated with a solvent), where the degree of their extraction is 1–5 %. The established values of the degree of recovery of the measured components are explained by the high extracting ability of dimethyl sulfoxide in relation to multinuclear aromatic hydrocarbons.

**Keywords:** sampling; polycyclic aromatic hydrocarbons; extraction; GC-MS analysis.

**Acknowledgements.** The authors are grateful to PhD (chemistry) V. V. Grushevsky for help in conducting experiments, as well as academician of the National Academy of Sciences of Belarus S. A. Zhdanok for the provision of a pyrolysis unit for use.

## Введение

Перспективным методом получения углеродных наноматериалов является низкотемпературный пиролиз пропан-бутановой смеси. Помимо целевого продукта, при синтезе образуется смесь побочных газообразных веществ, химический состав и количество которых следует контролировать, особенно в условиях постоянного увеличения промышленного производства углеродных наноматериалов.

Известно, что отходящие газы пиролизных установок имеют дисперсную природу и содержат полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), в частности такие токсичные и канцерогенные вещества, как аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(г,х,и)перилен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, дибенз(а,х)антрацен, индено(1,2,3-с,д)пирен, нафталин, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен [1–3]. Бенз(а)пирен – самый канцерогенный и труднорастворимый ПАУ, поэтому к его содержанию в различных объектах предъявляются наиболее жесткие требования.

Достоверный анализ пиролизных смесей часто невыполним без предварительной пробоподготовки. В случае отходящих газов пробоподготовка должна обеспечивать полноту улавливания и возможность концентрирования определяемых компонентов.

Известны методы пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов, предполагающие использование абсорбента на основе ксилолов [4] или отработанных промышленных масел<sup>1</sup>. Недостатками данных методов являются летучесть ксилолов и их низкая селективность по отношению к ПАУ.

В настоящее время пробоотбор ПАУ проводят по международному методу [5], основанному на их улавливании с применением твердофазного адсорбента и последующем количественном анализе

<sup>1</sup>Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах : СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2: 2003. Минск, 2008.



методами газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [2; 6–12], высокоэффективной жидкостной хроматографии [8; 13] или флуоресцентной спектроскопии [14].

Обнаружено, что при пробоотборе по стандартной методике с использованием небольшого количества адсорбента Supelapak-2 не происходит полного извлечения токсичных ПАУ. Целью исследования является разработка методики количественного определения ПАУ в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси на стадии синтеза углеродных наноматериалов, основанной на улавливании компонентов отходящей газовой смеси с помощью стекловолоконных фильтров, пропитанных малолетучим полярным органическим растворителем. Разработка такой методики представляет интерес как для оптимизации параметров работы установки пиролиза, так и для контроля выброса вредных веществ в окружающую среду.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** В ходе работы использовались следующие реактивы и материалы: дихлорметан с чистотой 99 % (*Fluka*, Германия), диметилсульфоксид (ДМСО) марки «х. ч.», диметилформамид (ДМФА) марки «х. ч.», диэтиленгликоль (ДЭГ) марки «ч. д. а.», тетраэтиленгликоль (ТЭГ) с чистотой более 95 % (*Sigma Aldrich*, Германия), диметилформамид с 10 % воды (ДМФА\_10), диметилформамид с 5 % воды (ДМФА\_5), ацетонитрил (АН), триэтиленгликоль (ТрЭГ), пропиленгликоль (ПрГ), этиленгликоль (ЭГ), стандартный раствор 16 ПАУ с концентрацией 2 мг/мл (*Sigma Aldrich*), стекловолоконный фильтр диаметром 32 мм (размер пор – 0,2–5,0 мкм), адсорбент Supelapak-2 (сополимер стирола и дивинилбензола с размером частиц 20–60 меш, площадью поверхности 300 м<sup>2</sup>/г).

**Синтез углеродных наноматериалов.** Установка пиролиза пропан-бутановой смеси (далее – установка) имеет три канала газоснабжения: воздух, пропан-бутан и азот [15]. Первый канал используется на стадии окисления поверхности реактора в течение 50 мин при температуре 800 °С для ее очистки от остатков углерода и подготовки к очередной фазе синтеза. После этого реактор продувается азотом на протяжении 2 мин. На следующей стадии для восстановления окисленной поверхности реактора и создания зародышей роста структурированного углерода в реактор в течение 20 мин подается пропан-бутановая смесь (расход – 0,2 л/мин). По завершении этой стадии реализуется основной рабочий режим процесса – синтез углеродных наноматериалов (расход углеводородной смеси – 0,8 л/мин) на протяжении 50 мин при температуре 750 °С. По его окончании производится повторная продувка реактора азотом.

На рис. 1 представлена схема устройства для пробоотбора ПАУ из отходящих газов установки на стадии синтеза углеродных наноматериалов с принудительным охлаждением отходящих газов до 40 °С. Объем прошедших через картридж отходящих газов во всех испытаниях составил 50 л, а скорость их отбора – 1 л/мин. Для определения ПАУ в смеси использовали два последовательно соединенных картриджа, а степень извлечения оценивали с помощью трех картриджей, принимая, что в этом варианте достигается практически полное извлечение аналитов, что выполняется для всех изучаемых веществ, за исключением нафталина.

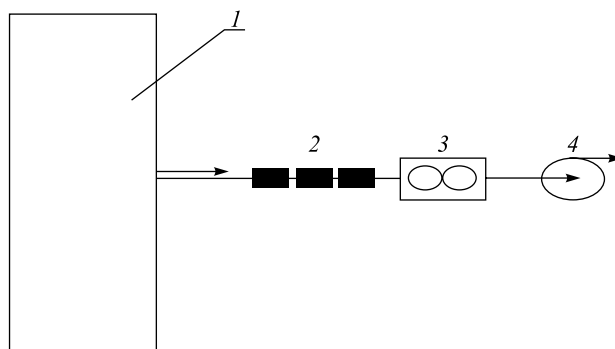


Рис. 1. Схема устройства для извлечения ПАУ из отходящих газов:  
1 – пиролизная установка; 2 – три последовательно соединенных картриджа; 3 – расходомер; 4 – насос

Fig. 1. Diagram of a device for extracting PAHs from waste gases:  
1 – pyrolysis unit; 2 – three series-connected cartridges;  
3 – flow meter; 4 – pump



Для отбора проб применялся разъемный картридж (рис. 2). В зависимости от методики пробоотбора ПАУ из отходящих газов он собирался следующим образом.

1. В разъемный картридж между двумя стекловолоконными фильтрами засыпали адсорбент Supel-pak-2 массой  $(1,000 \pm 0,001)$  г. После пропускания отходящих газов через картридж адсорбент переносили в аппарат Сокслета и извлекали ПАУ на протяжении 20 ч (*методика пробоотбора с использованием твердого адсорбента*)<sup>2</sup>.

2. Два стекловолоконных фильтра пропитывали ДМСО, ДМФА, ДЭГ или ТЭГ в массовом соотношении растворителя и фильтра от 2,5 : 1,0 до 5,5 : 1,0 (общая масса фильтров с растворителем составляла  $(1,000 \pm 0,001)$  г) и помещали в картридж, герметизированный уплотнительными кольцами, затем картридж с фильтрами фиксировали к выхлопной системе пиролизной установки. После пропускания отходящих газов через картридж с фильтрами, пропитанными указанными растворителями, сорбированные вещества экстрагировали дихлорметаном объемом 5 мл, для удаления остаточных количеств растворителя полученный экстракт ПАУ промывали дистиллированной водой в объемном соотношении 1 : 3 соответственно, при этом длительность стадии пробоподготовки сократилась до 15–20 мин (*методика пробоотбора с использованием пропитанных растворителем фильтров*).

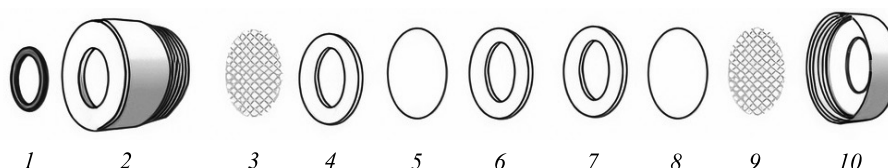


Рис. 2. Устройство разъемного картриджа: 1 – уплотнительное кольцо; 2 и 10 – корпус картриджа; 3 и 9 – металлическая сетка; 4, 6 и 7 – кольцо для закрепления фильтра; 5 и 8 – стекловолоконные фильтры, между которыми засыпается твердый адсорбент Supelpak-2

Fig. 2. Split cartridge device: 1 – sealing ring; 2 and 10 – cartridge body; 3 and 9 – metal mesh; 4, 6 and 7 – a ring for fastening the filter; 5 and 8 – fiberglass filters, between which the solid adsorbent Supelpak-2 is poured

Для экспериментальной оценки степени извлечения ПАУ из отходящих газов проводили поглощение двумя картриджами с использованием третьего, контрольного, картриджа.

При применении пропитанных фильтров степень извлечения принята близкой к 100 %, поскольку наблюдалось резкое падение концентраций от первого картриджа к третьему. В большинстве случаев в третьем картридже находилось менее 5 % вещества от суммы всех его концентраций. Следует иметь в виду, что изученная газовая фаза по своей природе является дисперсной и представляет собой дым, содержащий микрочастицы практически нелетучих многокольчатых ПАУ, которые механически удерживаются сорбентом, в том числе за счет эффекта налипания ПАУ на жидкую фазу и дальнейшего их растворения в ней. Очевидно, что для количественного описания этого неравновесного процесса не могут быть использованы подходы, основанные на постоянстве параметров удерживания при переходе от одного картриджа к другому. В связи с этим при пробоотборе с применением фильтров, пропитанных малолетучим полярным растворителем, использовали следующее приближенное уравнение:

$$R \approx \left( 1 - \frac{C_3^F}{C_1^F + C_2^F + C_3^F} \right) \cdot 100,$$

где  $R$  – степень извлечения ПАУ, %;  $C_1^F$ ,  $C_2^F$ ,  $C_3^F$  – концентрация ПАУ в первом, втором и третьем картриджах соответственно при пробоотборе с помощью фильтров, пропитанных малолетучим полярным растворителем.

<sup>2</sup>Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах : СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2: 2003. Минск, 2008.



При пробоотборе с применением твердого адсорбента, особенно при улавливании многоядерных ПАУ, концентрации в ряде случаев менялись мало, поэтому использовали формулу

$$R \approx \frac{C_1^A + C_2^A}{C_1^F + C_2^F + C_3^F} \cdot 100,$$

где  $C_1^A$ ,  $C_2^A$  – концентрация ПАУ в первом и втором картриджах соответственно при пробоотборе с помощью твердого адсорбента.

Следует отметить, что данная формула подходит и при хорошей сорбции твердым адсорбентом.

Определение количественного состава экстрактов осуществлялось с использованием газового хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890A/5975C (США), оснащенного капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Условия проведения хроматографического анализа: температура термостата с момента ввода пробы повышалась от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, затем выдерживалась в течение 23 мин; газ-носитель – гелий (скорость потока – 1 мл/мин); объем вводимой пробы – 1 мкл. Для увеличения чувствительности метода масс-селективный детектор (ионизация осуществлялась электронным ударом при энергии ионизации 70 эВ) работал в режиме сканирования выбранных ионов (SIM); температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С. Для качественного анализа экстрактов масс-селективный детектор работал в режиме полного сканирования ионов (SCAN). Достоверность идентификации есть степень совпадения масс-спектров с библиотекой NIST17.

В табл. 1 представлены значения масс характеристических ионов ПАУ, пределов обнаружения (ПО), пределов количественного определения (ПКО) и диапазона линейности градуировки. Относительное среднеквадратичное отклонение результатов измерений не превышало 15 %. Статистические критерии, на основании которых были оценены ПО, ПКО и диапазон линейности градуировки:  $p = 0,95$ ;  $n = 5$ . Значения ПО и ПКО рассчитывали по формулам [16]

$$\text{ПО} = \frac{3s_{\text{фон}}}{S},$$

$$\text{ПКО} = \frac{10s_{\text{фон}}}{S},$$

где  $s_{\text{фон}}$  – стандартное отклонение аналитического сигнала фона;  $S$  – коэффициент чувствительности  $\left( \text{tg } \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} \right)$ .

Таблица 1

**Значения масс характеристических молекулярных ионов, ПО, ПКО и диапазона линейности градуировки ПАУ, содержащихся в стандартном растворе**

Table 1

**Values of characteristic molecular ion masses, detection limits, quantitation limits and linearity range of PAH calibration contained in a standard solution**

| Соединение  | Химическая формула | Молекулярная масса углеводорода | Массы характеристических ионов | ПО, мкг/л | ПКО, мкг/л | Диапазон линейности градуировки, мкг/л |
|-------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|------------|----------------------------------------|
| Нафталин    | $C_{10}H_8$        | 128                             | 127/ <b>128</b> /129           | 5         | 16         | 14–500                                 |
| Аценафтилен | $C_{12}H_8$        | 152                             | 151/ <b>152</b> /153           | 3         | 10         | 8–300                                  |
| Аценафтен   | $C_{12}H_{10}$     | 154                             | 152/ <b>154</b> /153           | 4         | 13         | 12–450                                 |
| Флуорен     | $C_{13}H_{10}$     | 166                             | 167/ <b>166</b> /165           | 4         | 13         | 11–450                                 |
| Фенантрен   | $C_{14}H_{10}$     | 178                             | 176/ <b>178</b> /179           | 2         | 8          | 8–350                                  |

Окончание табл. 1  
Ending table 1

| Соединение             | Химическая формула              | Молекулярная масса углеводорода | Массы характеристических ионов | ПО, мкг/л | ПКО, мкг/л | Диапазон линейности градуировки, мкг/л |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|------------|----------------------------------------|
| Антрацен               | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> | 178                             | 89/ <b>178</b> /179            | 4         | 13         | 12–450                                 |
| Флуорантен             | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> | 202                             | 101/ <b>202</b> /203           | 2         | 6          | 5–350                                  |
| Пирен                  | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> | 202                             | 101/ <b>202</b> /203           | 5         | 16         | 16–500                                 |
| Бенз(а)антрацен        | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> | 228                             | 114/ <b>228</b> /226           | 4         | 13         | 12–450                                 |
| Хризен                 | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> | 228                             | 114/ <b>228</b> /226           | 4         | 13         | 11–500                                 |
| Бенз(б)флуорантен      | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> | 252                             | 126/ <b>252</b> /253           | 4         | 13         | 12–500                                 |
| Бенз(к)флуорантен      | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> | 252                             | 125/ <b>252</b> /253           | 6         | 20         | 19–600                                 |
| Бенз(а)пирен           | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> | 252                             | 126/ <b>252</b> /253           | 13        | 42         | 39–900                                 |
| Индено(1,2,3-с,д)пирен | C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> | 276                             | 138/ <b>276</b> /277           | 8         | 26         | 24–700                                 |
| Дибенз(а,һ)антрацен    | C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> | 278                             | 139/ <b>278</b> /279           | 7         | 23         | 21–600                                 |
| Бенз(ɡ,һ,і)перилен     | C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> | 276                             | 138/ <b>276</b> /277           | 7         | 23         | 21–650                                 |

Примечание. Полужирным шрифтом выделены ионы для количественного анализа, остальные два иона необходимы для подтверждения идентификации вещества.

### Результаты и их обсуждение

Для отбора проб по стандартной методике требуется большое количество дорогостоящего адсорбента, времени (в аппарате Сокслета продолжительность экстракции ПАУ из твердого адсорбента составляет 20 ч) и соответствующего растворителя для извлечения ПАУ. В целях повышения степени извлечения многоядерных ароматических углеводородов в картриджи помещали стекловолоконные фильтры, пропитанные малолетучим полярным органическим растворителем, характеризующимся высокой экстракционной способностью по отношению к ПАУ. Для сравнения эффективности улавливания ПАУ в вариантах жидкофазной и твердофазной экстракции масса используемых стекловолоконных фильтров, пропитанных полярным органическим растворителем, соответствовала массе твердого адсорбента ((1,000 ± 0,001) г).

Результаты нахождения констант распределения показывают [17], что растворители можно разделить на группы, отличающиеся донорно-акцепторными свойствами: гликоли без эфирной группы – ЭГ и ПрГ; гликоли с эфирной группой – ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ; апротонный растворитель – АН; полярные растворители с ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроноакцепторными свойствами – ДМФА, ДМФА\_5, ДМФА\_10, ДМСО и сульфолан.

Исходя из величин констант распределения, можно составить следующий ряд роста сродства 16 приоритетных ПАУ к полярной фазе [16]:

ДМФА > ДМСО ≈ сульфолан > ДМФА\_5 > ДМФА\_10 > АН > ТЭГ > ТрЭГ > ДЭГ > ПрГ > ЭГ.

Очевидно, что для улавливания ПАУ из отходящих газов можно использовать растворители, селективно поглощающие ПАУ. Этими растворителями пропитываются широко используемые в практике фильтрующие элементы (стекловолоконные и различные виды тканых и нетканых материалов). Можно утверждать, что степень извлечения ПАУ стекловолоконным фильтром, пропитанным селективным растворителем, будет выше, чем в случае использования твердого адсорбента, при условии низкой летучести полярного растворителя. Менее летучи ДЭГ, ТрЭГ и особенно ТЭГ, но по эффективности экстракции ПАУ они уступают ДМСО и ДМФА. Наибольшей экстрагирующей способностью обладает необходимый ДМФА, тогда как ДМФА\_5 характеризуется лучшей экстрагирующей способностью, чем ДМФА\_10.

Концентрации 16 ПАУ в отходящих газах (определенные по концентрации в экстрактах в режиме SIM), полученных при пробоотборе на картридж с использованием одинаковой массы твердого адсорбента Supelrac-2 и стекловолоконных фильтров, пропитанных ДМСО, ДМФА, ДЭГ или ТЭГ, представлены в табл. 2.



Таблица 2

Результаты количественного определения ПАУ в отходящих газах ( $p = 0,95$ ;  $n = 3$ ), полученных после их пробоотбора с использованием адсорбента Supelpak-2 и пропитанных фильтров, значение предельно допустимых концентраций ПАУ в соответствии с нормативными документами<sup>3</sup>

Table 2

Results of quantitative determination of PAHs in waste gases ( $p = 0,95$ ;  $n = 3$ ) obtained after sampling them using a Supelpak-2 adsorbent and impregnated filters, the value of the maximum permissible concentrations of PAHs in accordance with regulatory documents

| Соединение             | ПДК<br>в воздухе,<br>мг/м <sup>3</sup> | Концентрация, мг/м <sup>3</sup> |               |                   |               |               |
|------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------------|---------------|---------------|
|                        |                                        | Supelpak-2                      | ДМСО          | ДМФА              | ДЭГ           | ТЭГ           |
| Нафталин               | 20,0                                   | 11,1 ± 1,0                      | 9,0 ± 0,8     | 11,2 ± 1,0        | 7,2 ± 0,7     | 7,9 ± 0,7     |
| Аценафтилен            | 1,5                                    | 3,1 ± 0,3                       | 4,21 ± 0,40   | 2,11 ± 0,20       | 2,72 ± 0,20   | 4,61 ± 0,40   |
| Аценафтен              | 0,5                                    | 2,9 ± 0,3                       | 4,32 ± 0,40   | 1,71 ± 0,10       | 2,41 ± 0,20   | 3,83 ± 0,30   |
| Флуорен                | Н. д.                                  | 1,9 ± 0,2                       | 2,91 ± 0,20   | 0,60 ± 0,06       | 1,72 ± 0,10   | 3,42 ± 0,30   |
| Фенантрен              | 0,8                                    | 2,13 ± 0,20                     | 5,01 ± 0,40   | 0,30 ± 0,03       | 3,51 ± 0,30   | 4,31 ± 0,40   |
| Антрацен               | 0,1                                    | 2,21 ± 0,20                     | 5,12 ± 0,50   | 0,70 ± 0,07       | 1,12 ± 0,10   | 4,42 ± 0,40   |
| Флуорантен             | Н. д.                                  | 0,060 ± 0,006                   | 2,71 ± 0,20   | 0,20 ± 0,02       | 0,99 ± 0,09   | 1,91 ± 0,10   |
| Пирен                  | 0,03                                   | 0,050 ± 0,004                   | 3,71 ± 0,30   | 0,40 ± 0,04       | 1,41 ± 0,10   | 2,71 ± 0,20   |
| Бенз(а)антрацен        | 0,005                                  | 0,070 ± 0,007                   | 1,1 ± 0,1     | 0,062 ± 0,006     | 0,40 ± 0,04   | 0,80 ± 0,08   |
| Хризен                 | Н. д.                                  | 0,050 ± 0,005                   | 1,1 ± 0,1     | 0,040 ± 0,004     | 0,40 ± 0,04   | 0,80 ± 0,08   |
| Бенз(б)флуорантен      | Н. д.                                  | 0,004 1 ± 0,000 4               | 0,36 ± 0,03   | 0,011 ± 0,001     | 0,10 ± 0,01   | 0,26 ± 0,02   |
| Бенз(к)флуорантен      | Н. д.                                  | 0,003 2 ± 0,000 3               | 0,20 ± 0,02   | 0,005 2 ± 0,000 5 | 0,10 ± 0,01   | 0,23 ± 0,02   |
| Бенз(а)пирен           | <0,00015                               | 0,011 ± 0,001                   | 0,23 ± 0,02   | 0,002 1 ± 0,000 2 | 0,35 ± 0,03   | 0,70 ± 0,06   |
| Индено(1,2,3-с,d)пирен | Н. д.                                  | 0,004 2 ± 0,000 4               | 0,20 ± 0,02   | 0,041 ± 0,004     | 0,15 ± 0,01   | 0,20 ± 0,02   |
| Дибенз(а,h)антрацен    | 0,000 005                              | 0,000 51 ± 0,000 05             | 0,040 ± 0,004 | 0,010 ± 0,001     | 0,022 ± 0,001 | 0,021 ± 0,002 |
| Бенз(g,h,i)перилен     | Н. д.                                  | 0,000 91 ± 0,000 09             | 0,030 ± 0,002 | 0,009 1 ± 0,000 9 | 0,010 ± 0,001 | 0,011 ± 0,001 |

Примечание. Н. д. – нет данных.

Из табл. 2 видно, что в случае использования ДМФА происходит меньшее извлечение ПАУ, вероятно, вследствие относительно высокой летучести данного растворителя (температура кипения – 153 °С). Применение ДЭГ и ТЭГ позволяет увеличить степень извлечения ПАУ из отходящих газов ввиду эффективного «захвата» твердых микрочастиц ароматических углеводородов жидкой пленкой гликоля, находящегося на волокнах носителя, и их растворения в нем.

Сравнение измеренных концентраций ПАУ при пробоотборе с использованием наиболее эффективного растворителя (ДМСО) и предельно допустимых концентраций в воздухе показывает, что содержание ПАУ значительно превышает разрешенную величину. Таким образом, газообразные отходы данной пиролизной установки на стадии синтеза углеродных наноматериалов являются высокотоксичными, в связи с чем необходимо применять специальные средства для предотвращения попадания ПАУ в окружающую среду.

При использовании ДМСО достигается более полное извлечение ПАУ из исследуемого газа, что находится в соответствии с его экстрагирующей способностью [17]. Увеличение эффективности улавливания

<sup>3</sup>Охрана окружающей среды и природопользование. Атмосфера. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Правила расчета выбросов стойких органических загрязнителей. Выбросы от стационарных источников : ТКП 17.08-132011 (02120). Минск, 2012.

ПАУ по сравнению с эффективностью, обеспечиваемой твердым адсорбентом, особенно отчетливо наблюдается в случае флуорантена, пирена, бенз(а)пирена, бенз(б)флуорантена, индено(1,2,3-с,д)пирена и дибенз(а,һ)антрацена.

На рис. 3 приведены хроматограммы экстрактов ароматических углеводородов (режим SCAN), обнаруженных в отходящих газах пиролизной установки после пробоотбора с использованием ДМСО и твердофазного адсорбента. Компоненты с наибольшей площадью, не представленные в табл. 2, указаны в табл. 3. Суммарная площадь пиков принята за 100 %. Коэффициенты чувствительности для всех веществ были условно приняты равными единице.

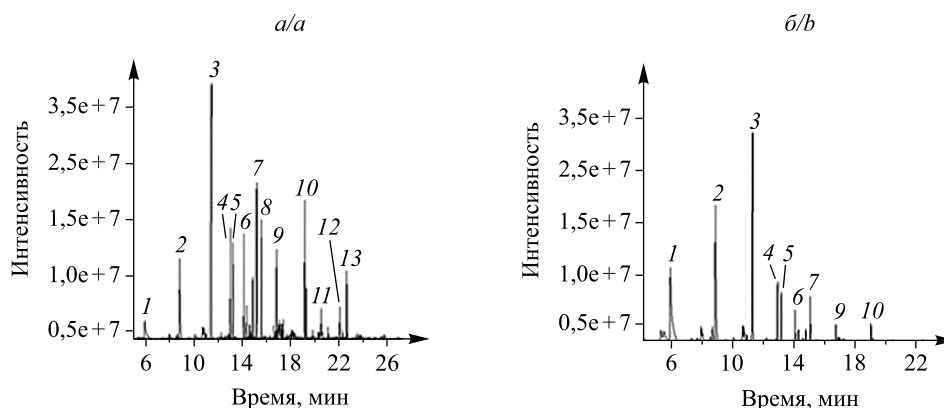


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов ароматических углеводородов, полученных после извлечения компонентов отходящих газов с использованием ДМСО (а) и адсорбента Supelpak-2 (б):

1 – стирол; 2 – инден; 3 – нафталин; 4 – 2-метилнафталин; 5 – 1-метилнафталин;  
6 – бифенил; 7 – бифенилен; 8 – 2,3-диметилнафталин; 9 – 4-метилбифенил;  
10 – 4-метилфлуорен; 11 – 2-метилфенантрен; 12 – 2-фенилнафталин;  
13 – 9-этилантрацен

Fig. 3. Chromatograms of aromatic hydrocarbon extracts obtained after extraction of waste gas components using DMSO (a) and Supelpak-2 adsorbent (b):

1 – styrene; 2 – indene; 3 – naphthalene;  
4 – 2-methylnaphthalene; 5 – 1-methylnaphthalene;  
6 – biphenyl; 7 – biphenylene; 8 – 2,3-dimethylnaphthalene;  
9 – 4-methylbiphenyl; 10 – 4-methylfluorene; 11 – 2-methylphenanthrene;  
12 – 2-phenylnaphthalene; 13 – 9-ethenylantracene

Таблица 3

Идентифицированные в режиме SCAN соединения, содержащиеся в отходящих газах при пробоотборе с использованием ДМСО и адсорбента Supelpak-2

Table 3

Identified compounds in SCAN mode contained in waste gases during sampling using DMSO and Supelpak-2 adsorbent

| Время удерживания, мин | Соединение          | Относительное содержание по методу нормировки без использования нормировочных коэффициентов, % |            |
|------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                        |                     | ДМСО                                                                                           | Supelpak-2 |
| 5,9                    | Стирол              | 4                                                                                              | 10         |
| 8,9                    | Инден               | 15                                                                                             | 25         |
| 9,6                    | 2,4-Диметилстирол   | 0,1                                                                                            | 5          |
| 10,9                   | 1,2-Дигидронафталин | 0,3                                                                                            | 4          |
| 12,9                   | 2-Метилнафталин     | 11                                                                                             | 6          |
| 13,2                   | 1-Метилнафталин     | 10                                                                                             | 5          |
| 14,1                   | Бифенил             | 9                                                                                              | 4          |



Окончание табл. 3

Ending table 3

| Время удерживания,<br>мин | Соединение                      | Относительное содержание по методу<br>нормировки без использования<br>нормировочных коэффициентов, % |            |
|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                           |                                 | ДМСО                                                                                                 | Supelpak-2 |
| 14,3                      | 2-Этилнафталин                  | 1                                                                                                    | 3          |
| 14,8                      | 2-Этенилнафталин                | 2                                                                                                    | 2          |
| 15,1                      | Бифенилен                       | 8                                                                                                    | 5          |
| 15,2                      | 2,3-Диметилнафталин             | 7                                                                                                    | 0,6        |
| 15,6                      | 4-Метилбифенил                  | 3                                                                                                    | 0,9        |
| 16,5                      | Фенален                         | 0,2                                                                                                  | 0,8        |
| 16,9                      | 1-Изопропенилнафталин           | 0,4                                                                                                  | 0,8        |
| 16,9                      | Дифенилметан                    | 0,1                                                                                                  | 1,2        |
| 17,1                      | 2-Пропенилнафталин              | 0,1                                                                                                  | Н. о.      |
| 18,1                      | 1-Метилфлуорен                  | 0,2                                                                                                  | Н. о.      |
| 18,5                      | 4-Метилфлуорен                  | 5                                                                                                    | Н. о.      |
| 19,8                      | 9-Этенилантрацен                | 0,2                                                                                                  | Н. о.      |
| 20,2                      | 2-Метилфенантрен                | 0,3                                                                                                  | Н. о.      |
| 20,3                      | 1-Метилфенантрен                | 0,1                                                                                                  | Н. о.      |
| 20,4                      | 4Н-Циклопента(d,e,f)фенантрен   | 0,1                                                                                                  | Н. о.      |
| 21,8                      | 2-Фенилнафталин                 | 0,3                                                                                                  | Н. о.      |
| 22,5                      | 9-Этенилантрацен                | 0,9                                                                                                  | Н. о.      |
| 25,6                      | 3,4-Дигидроциклопента(c,d)пирен | 0,1                                                                                                  | Н. о.      |

Примечание. Н. о. – не обнаружено.

Предложенная методика с использованием ДМСО позволяет многократно повысить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов, содержащих от четырех бензольных колец в молекуле, по сравнению с таковой в случае применения твердофазного адсорбента (при равных массах картриджа эффективность улавливания составляет до 96–98 и 1–5 % соответственно) (табл. 4) и одновременно увеличить количество детектируемых ПАУ с 14 до 25 (см. табл. 3).

Таблица 4

Степень улавливания 16 ПАУ адсорбентом Supelpak-2 и ДМСО

Table 4

Degree of 16 PAHs recovery by Supelpak-2 adsorbent and DMSO

| Соединение  | Степень улавливания, % |            |
|-------------|------------------------|------------|
|             | ДМСО                   | Supelpak-2 |
| Нафталин    | 81 ± 5                 | 81 ± 4     |
| Аценафтилен | 93 ± 3                 | 85 ± 5     |
| Аценафтен   | 93 ± 3                 | 83 ± 4     |
| Флуорен     | 94 ± 4                 | 55 ± 5     |
| Фенантрен   | 93 ± 3                 | 47 ± 5     |



Окончание табл. 4

Ending table 4

| Соединение             | Степень улавливания, % |            |
|------------------------|------------------------|------------|
|                        | ДМСО                   | Supelpak-2 |
| Антрацен               | 94 ± 4                 | 46 ± 5     |
| Флуорантен             | 94 ± 5                 | 38 ± 5     |
| Пирен                  | 96 ± 3                 | 5,1 ± 0,3  |
| Бенз(а)антрацен        | 96 ± 3                 | 5,2 ± 0,4  |
| Хризен                 | 96 ± 3                 | 5,4 ± 0,4  |
| Бенз(б)флуорантен      | 97 ± 2                 | 5,2 ± 0,3  |
| Бенз(к)флуорантен      | 97 ± 2                 | 5,1 ± 0,5  |
| Бенз(а)пирен           | 98,0 ± 1,5             | 2,2 ± 0,4  |
| Индено(1,2,3-с,д)пирен | 98,0 ± 1,5             | 1,3 ± 0,3  |
| Дибенз(а,н)антрацен    | 98,0 ± 1,5             | 1,4 ± 0,1  |
| Бенз(г,н,и)перилен     | 98,0 ± 1,5             | 1,1 ± 0,2  |

В результате проведения экспериментов установлено, что методика с применением пропитанных ДМСО стекловолоконных фильтров позволяет повысить степень извлечения ПАУ из отходящих газов. Это можно объяснить, с одной стороны, эффективным улавливанием ПАУ селективной жидкой фазой фильтра по сравнению с твердым адсорбентом, а с другой стороны, тем, что при использовании небольшого количества твердофазного адсорбента не происходит полного извлечения органических соединений из-за возможного проскока твердых микрочастиц многоядерных ароматических углеводородов через твердый адсорбент, являющийся сополимером стирола и дивинилбензола. Кроме того, возможно, затруднено извлечение ПАУ, содержащих от четырех бензольных колец (например, в отличие от нафталина (два кольца)), из твердофазного адсорбента. Длительность стадии извлечения ПАУ из твердого адсорбента в аппарате Сокслета достигает 20 ч, а в разработанной методике составляет около 20 мин.

### Заключение

Разработанная аналитическая методика количественного определения ПАУ в газообразных продуктах пиролиза легких углеводородов дает возможность сократить длительность пробоподготовки (15–20 мин вместо 20 ч) и повысить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов (от четырех бензольных колец в молекуле). Установлено, что степень извлечения ПАУ при пробоотборе с использованием ДМСО составляет до 96–98 %, тогда как в случае применения твердого адсорбента Supelpak-2 при одинаковых условиях (режим пиролиза, время, температура, скорость отбора проб, масса картриджа) она варьируется в пределах 1–5 %. Таким образом, исследование экстракции ПАУ полярными органическими растворителями [17] позволило подобрать наиболее селективные и эффективные растворители по отношению к ПАУ. Разработанная методика пробоотбора и концентрирования ПАУ из отходящих газов дает возможность оценить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов, а также повысить точность и достоверность их определения.

### Библиографические ссылки

1. Keramiotis C, Vourliotakis G, Skevis G, Founti MA, Esarte C, Sánchez NE, et al. Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure. *Energy*. 2012;43(1):103–110. DOI: 10.1016/j.energy.2012.02.065.
2. Sánchez NE, Salafranca J, Callejas A, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography – mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*. 2013;107:246–253. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.065.
3. Бодри И, Дельперьер Б, Ламбер Ж-П, Потин Ж-Ф, авторы; Снекма Пропюльсьон Солид, правообладатель. Способ и установка для обработки отходящих газов, содержащих углеводороды. Патент RU 2298427. 10 мая 2007 г.



4. Бондалетов ВГ, Антонов ИГ, Приходько СИ, Дмитриев ЗТ, авторы; Институт химии нефти СО РАН, Общество с ограниченной ответственностью «Химпроцесс», правообладатели. Способ абсорбции углеводородов из газозооных смесей. Патент RU 2214384. 20 октября 2003 г.
5. Poster DL, Schantz MM, Sander LC, Wise SA. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(4):859–881. DOI: 10.1007/s00216-006-0771-0.
6. Mastral AM, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel*. 1996;75(13):1533–1536. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00120-2.
7. Mastral AM, Callén MS, García T, Lopez JM. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a,h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*. 2001;35(13):2645–2649. DOI: 10.1021/es0015850.
8. Thomas S, Wornat MJ. Effects of acetylene addition on yields of the C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> hydrocarbon products of catechol pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2008;22(2):976–986. DOI: 10.1021/ef700535v.
9. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
10. Ballesteros R, Hernández JJ, Lyons LL. Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction. *Atmospheric Environment*. 2009;43(3):655–662. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.015.
11. Mastral A, Callén M, Murillo R, García T, Viñas M. Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. *Fuel*. 1999;78(13):1553–1557. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00079-4.
12. Mastral AM, Callén MS, García T. Polyaromatic environmental impact in coal – tire blend atmospheric fluidized bed (AFB) combustion. *Energy & Fuels*. 2000;14(1):164–168. DOI: 10.1021/ef990101m.
13. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
14. Wartel M, Pauwels J-F, Desgroux P, Mercier X. Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence. *Applied Physics B*. 2010;100(4):933–943. DOI: 10.1007/s00340-010-4135-2.
15. Генарова ТН, Грушевский ВВ, Кривошеев ПН, Пенязьков ОГ, Буяков ИФ, Дмитренко ЮМ и др. Состав отходящих газов при каталитическом синтезе углеродных наноматериалов при пиролизном разложении пропан-бутановой смеси. *Доклады НАН Беларуси*. 2018;62(6):685–693. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693.
16. Гризодуб АИ. Стандартные процедуры валидации методик контроля качества лекарственных средств. *Фармаком*. 2006;1/2:35–44.
17. Лещев СМ, Генарова ТН. Влияние природы полярного растворителя на экстракцию полициклических ароматических углеводородов из гексана и гексановых растворов пиролизных продуктов. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2019;55(1):38–45. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45.

## References

1. Keramiotis C, Vourliotakis G, Skevis G, Founti MA, Esarte C, Sánchez NE, et al. Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure. *Energy*. 2012;43(1):103–110. DOI: 10.1016/j.energy.2012.02.065.
2. Sánchez NE, Salafranca J, Callejas A, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography – mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*. 2013;107:246–253. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.065.
3. Bodri I, Del’perier B, Lamber Zh-P, Potin Zh-F, inventors; Snecma Propulsion Solide, assignee. [Method and installation for treatment of waste gases containing hydrocarbons]. Russian Federation patent RU 2298427. 2007 May 10. Russian.
4. Bondaletov VG, Antonov IG, Prikhod’ko SI, Dmitriev ZT, inventors; Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Limited Liability Company «Khimprotsess», assignees. [Method for absorption of hydrocarbons from gas-air mixtures]. Russian Federation patent RU 2214384. 2003 October 20. Russian.
5. Poster DL, Schantz MM, Sander LC, Wise SA. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(4):859–881. DOI: 10.1007/s00216-006-0771-0.
6. Mastral AM, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel*. 1996;75(13):1533–1536. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00120-2.
7. Mastral AM, Callén MS, García T, Lopez JM. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a,h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*. 2001;35(13):2645–2649. DOI: 10.1021/es0015850.
8. Thomas S, Wornat MJ. Effects of acetylene addition on yields of the C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> hydrocarbon products of catechol pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2008;22(2):976–986. DOI: 10.1021/ef700535v.
9. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
10. Ballesteros R, Hernández JJ, Lyons LL. Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction. *Atmospheric Environment*. 2009;43(3):655–662. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.015.
11. Mastral A, Callén M, Murillo R, García T, Viñas M. Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. *Fuel*. 1999;78(13):1553–1557. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00079-4.
12. Mastral AM, Callén MS, García T. Polyaromatic environmental impact in coal – tire blend atmospheric fluidized bed (AFB) combustion. *Energy & Fuels*. 2000;14(1):164–168. DOI: 10.1021/ef990101m.
13. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
14. Wartel M, Pauwels J-F, Desgroux P, Mercier X. Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence. *Applied Physics B*. 2010;100(4):933–943. DOI: 10.1007/s00340-010-4135-2.



15. Henarava TM, Hrusheuski UU, Krivosheev PM, Penyazkov OG, Buiakov IF, Dmitrenko YuM, et al. Waste gases in the catalytic synthesis of carbon nanomaterials by pyrolytic decomposition of a propane-butane mixture. *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2018;62(6):685–693. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693.
16. Gryzodub AI. Standard procedures of validation of drug quality control methods. *Farmakom*. 2006;1/2:35–44. Russian.
17. Leschev SM, Henarava TM. Influence of the polar solvent nature on the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from hexane and hexane solutions of pyrolysis products. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2019;55(1):38–45. Russian. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45.

Получена 21.05.2021 / исправлена 30.07.2021 / принята 03.08.2021.  
Received 21.05.2021 / revised 30.07.2021 / accepted 03.08.2021.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

|                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Войтехович С. В., Керстинг Б., Ивашкевич О. А.</i> Синтез и строение макроциклического биядерного комплекса никеля(II) с 5-(4-пиридил)тетразолом в качестве солиганда.....                                                                              | 3  |
| <i>Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Агабеков В. Е., Свиридов Д. В.</i> Синтез интеркалированных бензотриазолом дисперсных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия для трибохимических приложений.....                                                     | 11 |
| <i>Рагойжа Е. Г., Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А.</i> Квантово-химическое исследование механизма восстановления NO на катализаторах Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                            | 17 |
| <i>Фалетров Я. В., Карпушенкова В. С., Завалинич В. А., Яковец П. С., Шкредова А. Д., Шкуматов В. М.</i> Взаимодействие нитробензоксадиазольных производных пиперазина и анилина с бычьим сывороточным альбумином <i>in silico</i> и <i>in vitro</i> ..... | 25 |
| <i>Сапсальев Д. В., Мельникова Г. Б., Лапицкая В. А., Толстая Т. Н., Кузнецова Т. А., Котов Д. А., Чижик С. А.</i> Тонкие композиционные пленки полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния .....                                                | 36 |
| <i>Апанасевич Н. С., Лапко К. Н., Кудлаш А. Н., Сокол А. А., Клявлин Ю. Д., Вишневский К. В.</i> Получение и исследование термостойких композитов на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих.....                                    | 50 |
| <i>Лецев С. М., Генарова Т. Н.</i> Пробоотбор и концентрирование полициклических ароматических углеводородов из отходящих газов установки синтеза углеродных наноматериалов.....                                                                           | 62 |

## CONTENTS

### ORIGINAL PAPERS

|                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Voitekhovich S. V., Kersting B., Ivashkevich O. A.</i> Synthesis and structure of macrocyclic dinickel(II) complex with 5-(4-pyridyl)tetrazolate as coligand.....                                                                                          | 3  |
| <i>Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Agabekov V. E., Sviridov D. V.</i> Synthesis of benzotriazole-intercalated dispersions of molybdenum, tungsten and vanadium oxides for tribochemical applications ...                                                  | 11 |
| <i>Ragoyja E. G., Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A.</i> Quantum chemical study of NO reduction mechanism on Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts.....                                                                                               | 17 |
| <i>Faletrov Y. V., Karpushenkova V. S., Zavalinich V. A., Yakovets P. S., Shkredava A. D., Shkumatov V. M.</i> Interaction of nitrobenzoxadiazole derivatives of piperazine and aniline with bovine serum albumine <i>in silico</i> and <i>in vitro</i> ..... | 25 |
| <i>Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Lapitskaya V. A., Tolstaya T. N., Kuznetsova T. A., Kotov D. A., Chizhik S. A.</i> Thin composite polymethyl methacrylate films with silicon dioxide nanoparticles .....                                                 | 36 |
| <i>Apanasevich N. S., Lapko K. N., Kudlash A. N., Sokal A. A., Kliaulin Yu. D., Vishnevskii K. V.</i> Preparation and study of thermostable composites based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate binders.....                                  | 50 |
| <i>Leschev S. M., Henarava T. M.</i> Sampling and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from exhaust gases from a plant for synthesis of carbon nanomaterials .....                                                                               | 62 |

*Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.*

*Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).*

**Журнал Белорусского  
государственного университета. Химия.  
№ 2. 2021**

Учредитель:  
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,  
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,  
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: [jchem@bsu.by](mailto:jchem@bsu.by)

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Журнал Белорусского государственного  
университета. Химия» издается с января 1969 г.  
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.  
Серия 2, Химия. Биология. География»  
(ISSN 2308-9164).

Редакторы *О. А. Семенец, М. А. Подголина*  
Технический редактор *Д. Ф. Когут*  
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 31.08.2021.

Тираж 100 экз. Заказ 330.

Республиканское унитарное предприятие  
«Информационно-вычислительный центр  
Министерства финансов Республики Беларусь».  
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.  
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2021

**Journal  
of the Belarusian State University. Chemistry.  
No. 2. 2021**

Founder:  
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,  
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,  
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: [jchem@bsu.by](mailto:jchem@bsu.by)

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»  
published since January, 1969.  
Until 2017 named «Vestnik BGU.  
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»  
(ISSN 2308-9164).

Editors *O. A. Semenets, M. A. Podgolina*  
Technical editor *D. F. Kogut*  
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 31.08.2021.

Edition 100 copies. Order number 330.

Republican Unitary Enterprise  
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr  
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».  
License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014.  
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2021