



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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

2024

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор	ИВАШКЕВИЧ О. А. – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Заместитель главного редактора	СВИРИДОВ Д. В. – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси; декан химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: sviridov@bsu.by
Ответственный секретарь	ВОРОБЬЕВА С. А. – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: vorobyova@bsu.by

<i>Агабеков В. Е.</i>	Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Бильдюкевич А. В.</i>	Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Кокорин А.</i>	Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
<i>Кулак А. И.</i>	Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Левчик С.</i>	Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл продактс», Крев-Кёр, США.
<i>Пармон В.</i>	Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
<i>Рогач А.</i>	Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	IVASHKEVICH O. A. , doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Deputy editor-in-chief	SVIRIDOV D. V. , doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus; dean of the faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: sviridov@bsu.by
Executive secretary	VOROBYOVA S. A. , PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: vorobyova@bsu.by

<i>Agabekov V. E.</i>	Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Bildyukevich A. V.</i>	Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Kokorin A.</i>	Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
<i>Kulak A. I.</i>	Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Levchik S.</i>	Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
<i>Parmon V.</i>	Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
<i>Rogach A.</i>	City University of Hong Kong, Hong Kong, China.

УДК 54:542.06

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЗЕЛеноЙ ХИМИИ: УСТОЙЧИВЫЙ СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Х. С. СЭМУЭЛЬ¹⁾, Э. Э. ЭТИМ¹⁾, У. НВЕКЕ-МАРАИЗУ²⁾, Ш. ЯКУБУ³⁾

¹⁾Федеральный университет Вукари, RQVG + F52, ул. Катсинала Роуд,
670102, г. Вукари, штат Тараба, Нигерия

²⁾Государственный университет Риверса, Нкполу-Ороворукво,
Р. М. В. 5080, г. Порт-Харкорт, штат Риверс, Нигерия

³⁾Федеральный университет Сан-Паулу,
ул. Сена Мадурейра, 1500, SP 04021-001, г. Сан-Паулу, Бразилия

Аннотация. Последние разработки в области зеленой химии были сосредоточены на экологически чистых синтезах и химических процессах, таких как эффективная трансформация возобновляемого сырья, разработка новых реакций и методов, использование экологически чистых растворителей и альтернативных источников энергии, интенсификация химических процессов и передовые экологические технологии. Эти разработки способствуют созданию устойчивости в химическом секторе и снижают воздействие химических процессов на окружающую среду.

Ключевые слова: зеленая химия; устойчивый синтез; катализ; устойчивость.

Образец цитирования:

Сэмуэль ХС, Этим ЭЭ, Нвеке-Мараизу У, Якубу Ш. Достижения в области зеленой химии: устойчивый синтез и химические процессы. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:3–16 (на англ.).
EDN: HZEXZW

For citation:

Samuel HS, Etim EE, Nweke-Maraizu U, Yakubu S. Advancements in green chemistry: sustainable synthesis and processes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2: 3–16.
EDN: HZEXZW

Авторы:

Хамфри Сам Сэмуэль – ассистент кафедры химии факультета естественных и прикладных наук, научный сотрудник исследовательской группы по вычислительной астрохимии и биомоделированию.

Эммануэль Эдет Этим – кандидат химических наук; доцент кафедры химии факультета естественных и прикладных наук, научный сотрудник исследовательской группы по вычислительной астрохимии и биомоделированию.

Уго Нвеке-Мараизу – кандидат химических наук; преподаватель кафедры химии.

Шедрах Якубу – аспирант кафедры науки и технологий.

Authors:

Humphrey Sam Samuel, research assistant at the department of chemical sciences, faculty of pure and applied sciences, and researcher at the computational astrochemistry and biosimulation research group.

Emmanuel Edet Etim, PhD (chemistry); associate professor at the department of chemical sciences, faculty of pure and applied sciences, and researcher at the computational astrochemistry and biosimulation research group.
emmaetim@gmail.com

Ugo Nweke-Maraizu, PhD (chemistry); lecturer at the department of chemistry.

Shedrach Yakubu, postgraduate student at the department of science and technology.
shedrachyakubu1@gmail.com

ADVANCEMENTS IN GREEN CHEMISTRY: SUSTAINABLE SYNTHESIS AND PROCESSES

H. S. SAMUEL^a, E. E. ETIM^a, U. NWEKE-MARAIZU^b, S. YAKUBU^c

^aFederal University Wukari, RQVG + F52 Katsinala Road,
Wukari 670102, Taraba State, Nigeria

^bRivers State University, Nkpolu-Oroworukwo, P. M. B. 5080,
Port Harcourt, Rivers State, Nigeria

^cFederal University of São Paulo, 1500 Rua Sena Madureira, São Paulo SP 04021-001, Brazil

Corresponding author: E. E. Etim (emmaetim@gmail.com)

Abstract. An emerging area of chemistry called «green chemistry» is revolutionising how environmental and sustainability issues related to chemical synthesis and processes are handled. A key tactic for improving sustainability in the chemical sector is green chemistry. Recent developments in green chemistry have concentrated on environmentally friendly synthesis and processes, such as the effective and clean transformation of renewable raw materials, the development of novel reactions and techniques, the use of eco-friendly solvents and alternative energy sources, process intensification, and cutting-edge environmental technologies. These developments are promoting sustainability in the chemical sector and lowering the environmental effect of chemical operations.

Keywords: green chemistry; sustainable synthesis; catalysis; sustainability.

Introduction

The discipline of green chemistry has emerged as a source of hope in a time when environmental concerns are on the rise and there is a pressing need for sustainable solutions. It is evidence of humanity's commitment to balancing ecological stewardship and chemical innovation. Green chemistry aims to transform how we perceive and use chemistry by reducing its negative effects on the natural world and public health [1]. This article explores the amazing developments in green chemistry, paying close attention to sustainable synthesis methods and processes that are starting to change the face of contemporary chemistry. Traditional chemical processes have a long history of unintended ecological effects, such as the production of hazardous waste, the use up of precious resources, and the discharge of pollutants into the environment. Green chemistry, in contrast, embodies a set of guiding principles intended to lessen these negative impacts. It places a focus on the development and application of chemical processes that prioritise effectiveness, safety, and environmental stewardship while also providing creative and economical answers to urgent global concerns [2]. Fundamentally, green chemistry emphasises the value of atom economy, a concept that aims to use all reactants as effectively as possible while minimising by-products or waste. Instead of relying on non-renewable fossil fuels, it promotes the use of sustainable energy sources and renewable feedstocks. In addition, green chemistry promotes the creation of catalytic processes that can greatly improve reaction selectivity and efficiency while using less severe reaction conditions and harmful chemicals. Green chemistry's dedication to the logical selection of solvents is one of its distinguishing characteristics. Traditional chemical processes frequently use dangerous solvents that are flammable and unstable, endangering both human health and the environment [3]. The aim of green chemistry is to replace or utilise less of these solvents. Green chemistry has expanded more recently, incorporating novel synthetic techniques, environmentally friendly reaction conditions, and process intensification techniques. These advancements have broad ramifications for a variety of industries, including agriculture, materials science, pharmaceuticals, and more. Researchers and businesses have started to open up new doors for sustainable innovation and product creation by incorporating the concepts of green chemistry [4].

With insights into the game-changing potential of sustainable synthesis techniques and processes, this review seeks to give a thorough exploration of these recent developments in green chemistry. Through case studies and illustrative examples, we will explore the crucial factors that characterise the development of the sector, such as catalyst design, solvent choice, renewable feedstocks, process intensification, and sustainable reaction conditions [5]. The aim of this article is to explore the advancement of green chemistry in solvent choice and processes and this review also throw light on the difficulties that lie ahead as well as the potential for a day when green chemistry will play a constantly expanding role in creating a more resilient and sustainable world.

Green chemistry: principles and core ideas

With a focus on efficiency, safety, and sustainability, the field of green chemistry seeks to create chemical products and processes with the least possible negative impact on the environment. Green chemistry depends on a number of fundamental ideas and principles to accomplish these objectives, such as the economy of the

atoms, the use of renewable feedstocks, the reduction of waste, and safety and toxicity considerations [6]. Let's go over each of these guidelines in more detail.

1. Biological feedstocks. The utilisation of renewable feedstocks, or raw materials generated from sustainable sources, is encouraged by green chemistry. Natural processes can renew these feedstocks, which do not deplete as quickly as fossil resources do [7]. Biomass (plant-based materials), bio-based chemicals, and agricultural waste are a few examples of renewable feedstocks. These resources can offset or lessen dependency on non-renewable resources. Green chemistry helps to lower greenhouse gas emissions, prevent resource depletion, and promote a more sustainable and circular economy by employing renewable feedstocks [8].

2. Minimising waste. Green chemistry's guiding premise is minimising waste. It seeks to minimise or stop the production of wastes during chemical reactions.

Waste reduction tactics include things like:

- a) choosing reactions with a high atom economy;
- b) using catalysis to boost the selectivity and efficiency of reactions;
- c) chemical and material recycling and reuse;
- d) creating procedures that generate less or less hazardous waste.

Green chemistry helps to conserve resources by minimising waste, which also lessens the environmental impact of garbage disposal [9].

3. Considerations for security and toxicity. In green chemistry, safety and toxicity concerns are of utmost importance. It highlights the necessity of developing chemicals and procedures that put environmental and human safety first. Green chemistry aims to recognise and reduce any risks connected to chemical substances and processes. It encourages the use of procedures and chemicals that are intrinsically safer. Designing chemicals that are less toxic to ecosystems and living things is known as toxicity reduction. This includes reducing the use of risky drugs, preventing the production of toxic byproducts, and creating safer substitutes. To make sure that new products and processes adhere to strict safety standards, green chemistry includes safety evaluations, toxicity testing, and risk management [10].

Catalysis in green chemistry

In order to increase the efficiency and sustainability of chemical processes, catalysis is a crucial component of green chemistry. This section discusses new developments in catalytic processes, such as organocatalysis, enzyme catalysis, and the use of metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts, as well as the significance of catalysis in sustainable synthesis. In addition, case studies that highlight catalytic advancements in green chemistry will be covered.

Role of catalysis in sustainable synthesis. In order to change conventional chemical processes into ones that are more efficient and ecologically friendly, catalysis plays a crucial part in sustainable synthesis. Through catalysis, chemical reactions can be hastened while requiring less energy, being more selective, and producing fewer unwanted by-products [11]. These advantages closely follow the sustainability and green chemistry tenets. Here is a detailed explanation of how catalysis functions in sustainable synthesis.

1. Efficiency in energy. The ability of catalysis to lower the activation energy necessary for a chemical reaction to proceed is one of its main benefits. As a result, reactions can occur at lower pressures and temperatures, which ultimately results in a decrease in energy use.

2. Milder reaction conditions. Milder reaction conditions are frequently used in sustainable synthesis, which not only saves energy but also lowers the greenhouse gas emissions linked to the high temperature processes [12].

3. Better selectivity. In nature, catalysts are highly selective, boosting just certain reactions and routes while limiting adverse effects. As it decreases the creation of undesirable byproducts, this selectivity is essential for sustained synthesis. Catalysts help chemists produce higher yields of desired products while producing less waste by directing reaction routes.

4. Atom economy. A key idea in sustainable synthesis is the atom economy. The percentage of reactant atoms that make up the finished product is quantified. Green chemistry is characterised by high atom economy. Because they effectively utilise reactant atoms, catalytic reactions frequently display great atom economy, reducing the production of waste or unreacted starting reagents [13].

5. Reduced hazardous reagents. The goal of sustainable synthesis is to employ fewer dangerous chemicals, which can be harmful to the environment and human health. Catalysts frequently allow the employment of reagents that are kinder and less harmful. Chemical processes that use catalysts instead of risky chemicals are safer and more environmentally friendly.

6. Waste minimisation. The reduction of waste produced during chemical operations is emphasised by green chemistry principles. By encouraging more effective reactions and minimising the need for extra chemicals,

catalysts make this possible. Garbage minimisation lowers costs and labour connected with garbage disposal as well as the influence on the environment [14].

7. Resource conservation. The conservation of resources is intimately related to sustainable synthesis. Catalysis makes it possible to use raw materials more effectively, which is essential for protecting finite resources. Catalysis contributes to the sustainable use of resources and lessens the environmental impact of resource extraction by increasing reaction efficiency.

8. Green product development. Catalyst use can result in the creation of products that are more sustainable and environmentally friendly. Catalysts, for instance, might make it possible to create biodegradable polymers or cleaner-burning fuels. Through the course of their lives, these green products have less of an influence on the environment.

9. Support for renewable feedstocks. Catalytic processes can be created to use renewable feedstocks like CO₂ or chemicals produced from biomass. As a result, there is less dependency on fossil fuels and a circular economy is being developed [15].

10. Innovation and versatility. Innovation in sustainable synthesis is still being driven by catalytic advancements. New catalysts and innovative catalytic methods are constantly being developed by researchers. Catalysis is a useful tool for sustainability in a variety of industries because it is versatile in addressing a wide range of chemical transformations, from organic synthesis to industrial processes.

Recent advancements in catalytic processes. Consider the following catalytic processes.

1. Organocatalysis. The efficiency and selectivity of chemical reactions have significantly improved as a result of recent developments in catalytic processes. Organocatalysis, which uses tiny organic molecules as catalysts, is one area of catalysis that has shown significant recent progress. The following are a few recent advances in organocatalysis:

a) the use of cofactor mimics in organocatalysis and biocatalysis has been the subject of recent research. Cofactors are chemicals that help enzymes catalyse processes, and by using mimics of these compounds, organocatalyst activity can be increased;

b) the immobilisation of organocatalysts is a recent advancement in organocatalysis. Catalysts can be made more stable and usable through immobilisation, which also makes it easier to separate them from reaction by-products as shown in fig. 1 [16]. The use of a single polysaccharide supports to immobilise multiple enzymes was investigated [16]. In this study, sodium alginate and glutaraldehyde-activated chitosan were used to assess their potential for immobilising three enzymes at once, namely an α -amylase, protease and pectinase, as highlighted in fig. 1. This is a useful example that highlights the potential for developing new super-biocatalysts, where a single material performs multiple biocatalytic functions. This might be, for example, to debitter, de-haze and reduce protein levels of a liquid in a single operation;

c) research has also been conducted on the creation of new organocatalytic systems. The potential of numerous organocatalysts, including chiral secondary amines, thioureas, chiral phosphoric acids, and squaramides, to catalyse diverse processes has been studied. Organocatalytic glycosylations have made recent strides as well. In these processes, glycosidic linkages are created, which are crucial for the production of carbohydrates and glycoconjugates. In these processes, catalysts such as Brønsted acids, thioureas, and squaramides have been employed [17].

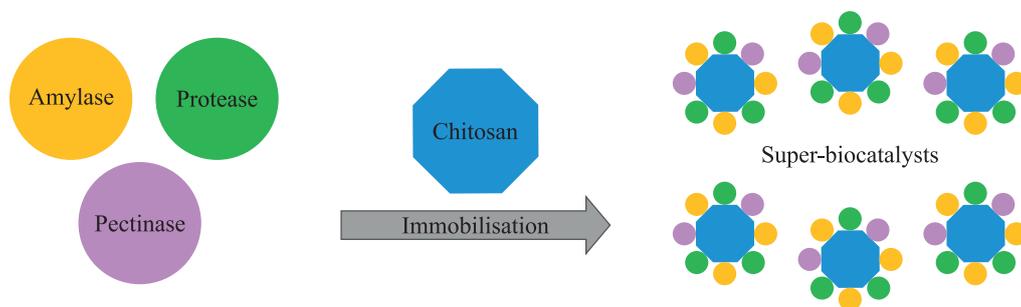


Fig. 1. Immobilisation studies using three enzymes to make super-biocatalysts.

Source: [16]

2. Enzyme catalysis. The process of accelerating a chemical reaction by a biological molecule called an enzyme is known as enzyme catalysis. Expanding the toolbox for enzyme immobilisation, employing modified enzymes for extensive bio-remediation, and increasing the efficiency and sustainability of industrial processes

have been the main recent breakthroughs in enzyme catalysis. Enzymes are increasingly employed as industrial biocatalysts due to their benefits over conventional chemical processes in terms of sustainability and process efficiency. Researchers are investigating methods for creating better biocatalysts for use in industrial applications. Enzyme immobilisation is a method for enhancing the stability and reusability of enzymes in industrial operations. Recent advancements in enzyme immobilisation use hydrogels, magnetic particles, and nanomaterials. As a long-term solution for wastewater treatment, enzyme-based catalytic remediation techniques are being investigated. The use of modified enzymes as catalysts for extensive bio-remediation efforts, showcasing the potential of biocatalytic systems in addressing environmental challenges and enhancing the sustainability of wastewater treatment processes. Energy and information metabolism depends heavily on enzyme catalysis, and most enzymes' catalytic activity depends on their cofactors [18].

3. MOFs as catalysts. The term MOF refers to a family of porous materials made up of metal ions or clusters linked by organic ligands. They have received a lot of attention recently due to prospective uses as heterogeneous catalysts in green chemistry. MOFs are desirable for catalytic processes due to a number of their favourable characteristics:

- a) high surface area (MOFs frequently possess an extraordinarily high surface area, which offers a lot of active sites for catalytic reactions; increased catalytic activity is made possible by this characteristic [19]);
- b) tunable pore structure (MOFs can be made with precisely shaped and sized pores that can accommodate a range of reactant molecules and aid substrate selectivity);
- c) versatility (MOFs can include a variety of metal ions and organic ligands, enabling the customisation of their catalytic characteristics to fit certain processes);
- d) stability (a lot of MOFs have strong stability in a wide range of circumstances, such as high temperatures and abrasive chemical environments, which makes them appropriate for catalysis);
- e) recyclability (MOFs are easily recovered and repurposed, minimising the environmental impact of catalyst waste [20]).

Catalytic innovations in green chemistry. Consider the following case studies demonstrating catalytic innovations in green chemistry.

1. Photocatalysis based on MOFs for CO₂ reduction. In order to facilitate the photocatalytic conversion of CO₂ to useful compounds, such as formic acid or methane, utilising sunlight, MOFs with integrated catalytic centers have been produced. This green chemistry strategy tries to reduce CO₂ emissions while also creating useful compounds. A structured environment for effective CO₂ adsorption and activation is provided by MOFs.

2. MOFs for sustainable hydrogen production. MOFs have been looked into as potential photocatalysts or electrocatalysts for the production of hydrogen gas from water. Because they can employ renewable energy sources (like solar or wind) to power the water-splitting reaction and generate clean hydrogen fuel, MOF-based catalysts are appealing [21].

3. MOFs for catalytic water purification. MOFs have been investigated for use in water filtration systems where they function as catalysts to break down organic contaminants and remove heavy metals from sewage. By using a sustainable strategy, water treatment procedures have less of an impact on the environment and require fewer chemical additives.

4. Green chemistry and MOFs in pharmaceutical synthesis. MOFs have been used as catalysts for environmentally friendly and effective chemical processes in the manufacture of pharmaceuticals. For instance, MOFs have been utilised to synthesise pharmacological intermediates, resulting in less waste, better selectivity, and a smaller environmental effect than conventional techniques.

5. MOFs for sustainable gas separation and storage. Carbon capture and storage applications, among others, have used MOFs with adjusted pore diameters and affinities for particular gases for gas storage and separation. These MOFs can selectively absorb and release gases like CO₂, making carbon capture and storage more environmentally and energy-friendly [22].

6. MOF-catalysed green oxidation reactions. For various oxidation reactions, such as the selective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones, MOFs have been investigated as heterogeneous catalysts. In these reactions, the use of MOFs as catalysts replaces the requirement for risky or expensive oxidising chemicals, resulting in safer, more sustainable operations. In a variety of applications related to green chemistry, MOFs exhibit their adaptability and potential. They play a crucial role in the search for more environmentally friendly chemical processes because of their capacity to improve catalytic efficiency, selectivity, and sustainability while tackling important energy and environmental concerns. As MOF-based catalysis research develops, it has the potential to help solve some of the most pressing problems in green and sustainable chemistry.

7. Green catalyst synthesis. Atorvastatin side chain process is a great example of using bioengineering and enzymes for selective transformations as shown in fig. 2 [23].

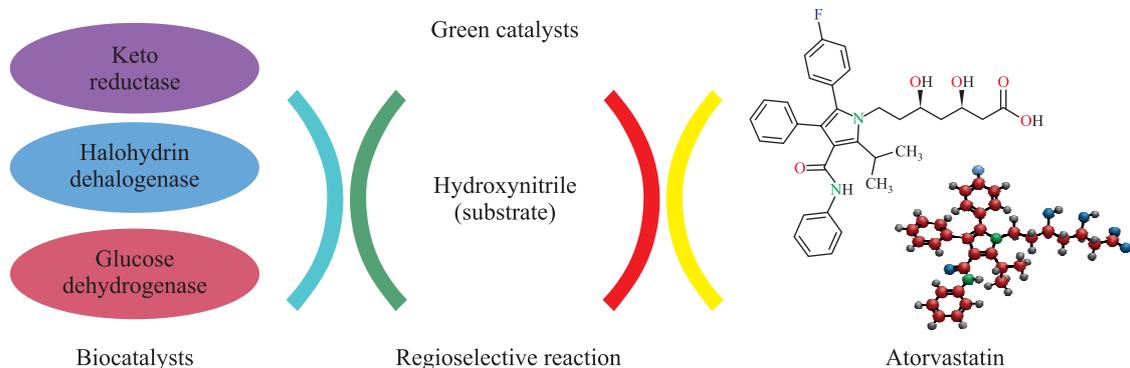


Fig. 2. Green catalyst synthesis of atorvastatin

Solvent selection and design

Most industrial and home uses need the use of solvents, yet doing so raises serious environmental issues. The effects of solvent losses and emissions motivate efforts to reduce or fully prevent them. The sustainability of a chemical production process can be significantly increased by choosing the right solvent for the job. Without proper consideration of the unique circumstances in which solvents are to be employed on an industrial scale, even at the research stage, the search for less-impactful solvents is ineffective. More significant than inherent «greenness» are broader sustainability problems, namely the utilisation of non-fossil sources of organic carbon in solvent manufacturing. To lessen the usage of the most dangerous solvents, a number of general-purpose solvent selection recommendations have been released (as shown in fig. 3) [24]. Although virtually all solvent tools are indicative of a more limited range of requirements characterising worker health and safety paired with environmental release difficulties, the absence of sustainability factors utilised in solvent selection guidelines suggests otherwise. In order to pick solvents in the future with higher sophistication and in accordance with a sustainable supply chain, further research is required in the areas of application-specific tools and life cycle assessments.

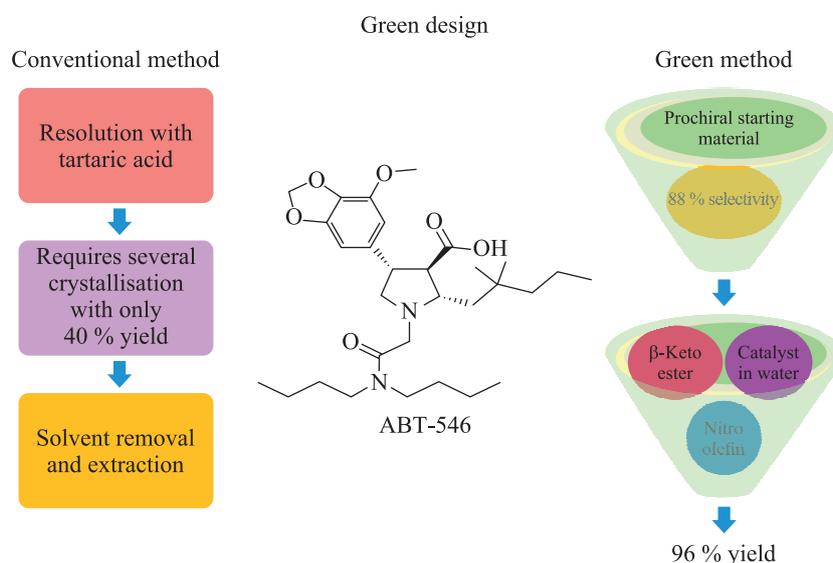


Fig. 3. Green design process for the synthesis of ABT-546.
 Source: [25]

The applicability and acceptability of solvents – indeed, any volatile compound – are now more likely to be discussed at the discovery stage due to rising regulatory, customer, and user expectations, increased competitive pressure, and other factors. In fact, as laboratory programmes are developed, such variables are increasingly taken into account, frequently taking into account the notions of sustainable technology. Solvents have a considerable negative impact on sustainability, hence attempts are being made to reduce their use and find new, more sustainable solvents. The sustainability of a chemical production process can be significantly increased by choosing the right solvents for the job as shown in fig. 4. Without taking into account the unique circumstances of how solvents will be utilised on an industrial scale, the quest for less harmful solvents is ineffective. More significant than inherent «greenness» are broader sustainability issues, including the utilisation of non-fossil sources of organic carbon in solvent production [26].

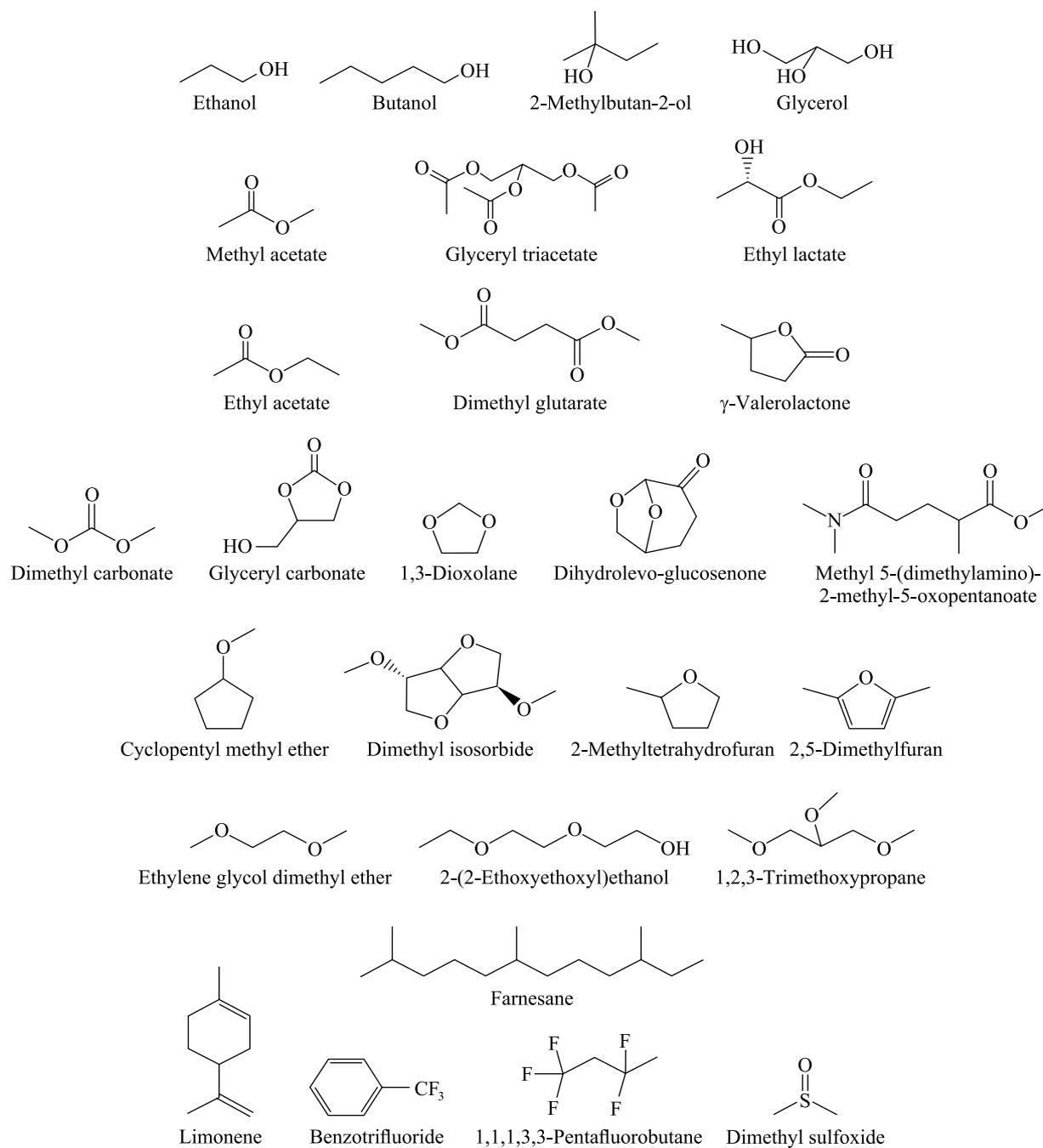


Fig. 4. Examples of solvent.
Source: [26]

Sustainable synthesis strategies

For chemical synthesis processes to have less of an environmental impact, sustainable synthesis methodologies are crucial. Here are a few techniques for sustainable synthesis.

1. Principles of green chemistry. The 12 tenets of green chemistry as shown in fig. 5 seek to limit the harm that chemical synthesis processes do to the environment. A few of these ideas are preventive, atom economy, less risky chemical syntheses, safer chemical design, and safer solvents and auxiliaries [27].

2. Alternative procedures and shorter routes. A synthesis can be made more sustainable by using a different reaction design, a different process, or a shorter path. The likelihood of the reaction producing less waste, requiring fewer chemicals, and requiring less energy increases with the number of stages.

3. Utilisation of artificial intelligence and machine learning. Before the experiment even begins, predictive approaches like artificial intelligence and machine learning can be used to develop more environmentally friendly routes and procedures and increase the likelihood of success.

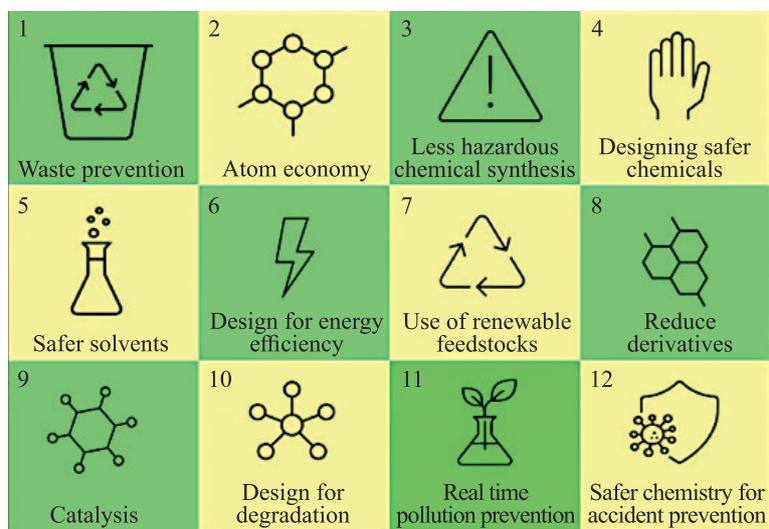


Fig. 5. Principles of green chemistry.
Source: [25]

4. Cleaner procedures. The development of cleaner procedures as alternatives to conventional chemical synthesis and transformations has been facilitated by advances in green chemistry [28].

5. Adaptive design. The goal of sustainable design is to completely remove or reduce the negative effects on the environment and human health through careful designs. Chemical synthesis procedures can be made more sustainable by using this idea.

6. Scalable manufacturing. Recent studies have concentrated on the scalable, sustainable manufacturing of nano-carbons from biomass. To make other chemical synthesis procedures more sustainable, same strategy can be applied.

For chemical synthesis processes to have less of an environmental impact, sustainable synthesis methodologies are crucial. Chemical synthesis processes can be made more sustainable by employing green chemistry concepts, quicker routes and alternative methods, artificial intelligence and machine learning, cleaner processes, sustainable design, and scalable production, to name a few tactics [29].

Sustainable reaction conditions

Energy-efficient alternatives. There are the following energy-efficient alternatives.

1. Microwave-assisted reactions. A possible environmentally friendly method to create nanomaterials and nanocomposites is microwave-assisted reactions. An oscillating microwave electromagnetic field interacts with polarisable molecules or ions to cause microwave heating of homogenous liquids. Microwaves lack the necessary energy to directly activate or break chemical bonds. Heat must first be created from microwave energy. Due to microwave flash-heating's effectiveness, reaction times have been drastically shortened from days and hours to minutes and seconds. At room temperature, it has been demonstrated that microwave-assisted reactions improve reaction efficiency. When using microwave heating to change organic matter, less energy is used than when using traditional heating [30]. Photocatalysed processes have also made use of microwave assistance. By simultaneously exposing the metal-oxide photocatalyst TiO_2 to UV light and microwave radiation in reactions occurring during wastewater treatment, the microwave effect in photocatalysed reactions was established. It was established that the microwave effect in photocatalysed reactions increases the lifetime and utilisation efficiency of electrons generated by UV light in the photocatalyst. The rate of electron transfer is accelerated by the electromagnetic wave effects in a TiO_2 photocatalysed process by reducing the recombination of excited electrons with photogenerated holes [31].

2. Photochemical reactions. Another efficient alternative is photochemical processes. They are chemical processes that light triggers. They may be used to create complicated compounds in a single step and are frequently utilised in organic synthesis. Since almost two decades ago, microwave-enhanced photochemical processes have been studied. It was established that the microwave effect in photocatalysed reactions increases the lifetime and utilisation efficiency of electrons generated by UV light in the photocatalyst. Chemical reactions can be carried out with less energy by using energy-efficient alternatives like microwave-assisted reactions and photochemical reactions. At room temperature, it has been demonstrated that microwave-assisted reactions increase reaction efficiency, and microwave heating uses less energy than traditional heating for organic transformations. Organic synthesis frequently employs photochemical processes, which can be used to manufacture complex compounds in a single step [32].

Minimising resource consumption. There are some ways to minimise resource consumption.

1. Water-saving techniques. Utilising water wisely in order to use it less is known as water conservation. Water conservation is crucial since clean, fresh water is a scarce resource that is also expensive. Using water-saving methods can help you save money and divert fewer resources from our rivers, bays, and estuaries, which promotes environmental sustainability. Toilets, washing machines, showers, baths, faucets, and leaks use the most water in the home.

Some water-saving methods that can be utilised to reduce resource use include the ones listed below [33]:

a) put a brick in the water tank of your toilet. An average of 20 gallons of water are flushed down the toilet each day. If you don't have a high-efficiency toilet, consider adding something to your tank, like a block, that will help move some of that water;

b) use proper plant watering techniques. To ensure that the water lasts and does not instantly evaporate in the sun, water your lawn or garden in the early morning or late at night;

c) fix a leak. Small domestic leaks can result in daily water losses of several litres. Therefore, every month during fix a leak week, WaterSense advises Americans to inspect their plumbing fixtures and irrigation systems;

d) install water-saving equipment. Products with the WaterSense logo not only conserve water but also cut down on energy costs. For example, installing faucet aerators.

2. Energy-efficient processes. Processes that use less energy are another approach to reduce resource consumption. The circular economy of water is a strategy that can be used in a variety of industries, such as domestic consumption with water-saving dishwashers or wellness showers that combine water and air bubbles; agricultural use with precise irrigation or crops that use less water; or industrial use with water-saving processes like solar water heating systems that don't require steam. Some energy-effective techniques that can be utilised to reduce resource usage include the ones listed below:

a) utilise energy-saving appliances (water-using appliances that are electricity STAR[®] rated can help conserve both water and electricity);

b) utilise solar water heating techniques without the use of steam;

c) upgrade to energy-saving fixtures (upgrading to water-saving fixtures is the best method to conserve water).

Resource consumption must be kept to a minimum for sustainable growth. It is possible to cut back on wasteful water and energy use by using energy- and water-saving methods. These methods enable us to save costs, safeguard the environment, and ensure that our natural resources are utilised effectively [34].

Case studies showcasing sustainable reaction conditions. This case study illustrates how gains in sustainability can be made in pharmaceutical production through the use of continuous manufacturing. Waste, energy utilisation, and the use of hazardous materials can all be decreased by continuous manufacturing. Additionally, it helps speed up production time and enhances product quality. This case study investigates the application of Bayesian optimisation as a sustainable technique for early-stage process development in the context of Cu-catalysed C—N coupling of sterically hindered pyrazines. By analysing a limited number of tests, Bayesian optimisation may effectively explore large reaction spaces and forecast high-yielding reaction situations. By reducing the number of trials needed, this strategy can conserve time, energy, and resources. This case study shows how green engineering may be used in industrial processes to decrease risk, cut waste, and increase efficiency in the production of chemicals [35]. The case study investigates how reactive distillation is used to make methyl acetate. Reactive distillation can manage challenging separations, increase selectivity, use less energy, consume less waste and raw materials, prevent contamination, and avoid separate reactants. Utilising this strategy can lessen how damaging chemical manufacturing is to the environment.

Process intensification

The idea of «process intensification» entails enhancing chemical processes by boosting productivity, cutting waste, and limiting environmental effect. Reactors with continuous flow and microreactors are two essential technologies for process intensification [36].

Reactors that operate continuously, as opposed to batch reactors that operate in batches, are known as continuous flow reactors. They have a number of benefits, including as enhanced heat and mass transport, improved reaction condition control, and decreased waste. Catalysis, organic synthesis, polymerisation, and other chemical processes can all be carried out in continuous flow reactors.

Small-scale reactors, or microreactors, provide a number of advantages over conventional reactors, such as enhanced heat and mass transfer, enhanced reaction state control, and decreased waste. They can be used for a variety of chemical reactions, such as organic synthesis, polymerisation, and catalysis, and are frequently built of glass or metal. Nanomaterials, biobased compounds, and fuels can be created in microreactors. To reach high conversion rates, they can also be applied in multi-reactor configurations. Microreactors and continuous flow reactors can both be extensively automated, increasing efficiency and lowering the need for manual intervention [37]. The use of highly automated industrial flow reactors in fine chemicals and the pharmaceutical industries

has increased. In recent years, microreactor technology has drawn a lot of interest as an essential instrument for process intensification through shrinking. Process intensification is a crucial idea in chemical engineering that entails enhancing chemical processes by boosting productivity, cutting waste, and lowering the negative effects on the environment. The two main technologies utilised in process intensification are continuous flow reactors and microreactors, both of which have many advantages over conventional reactors. Both technologies have the potential to be highly automated, increasing efficiency and lowering the demand for manual involvement. Process intensification in industry can be seen in the use of continuous flow reactors for the production of fine chemicals like flavours and fragrances, microreactors for the production of nanomaterials, biobased chemicals, and fuels, and continuous flow reactors for the synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs) in the pharmaceutical industry [38]. Some examples of process intensification in industry are given below.

1. Continuous flow reactors. Continuous flow reactors are used in the pharmaceutical industry for the synthesis of APIs. They are also used in the production of fine chemicals, such as flavours and fragrances.

2. Microreactors. Microreactors are used in the production of nanomaterials, biobased chemicals, and fuels. They are also used in the pharmaceutical industry for the synthesis of APIs.

3. Static mixers. Static mixers are used in the chemical industry for mixing and reacting fluids. They are a significant improvement over mechanical agitation due to their lower energy costs and uncomplicated design with no moving parts. The petrochemical sector currently employs more than 150 reactive distillation units, the majority of which were built within the last 30 years. MTBE manufacture, acetate synthesis (methyl, ethyl, and butyl), hydrolysis reactions, and many more processes are examples of applications. Reactive distillation's intensification effort reduces capital costs and (or) energy consumption by 20–80 % [16].

4. Monolithic reactors. In the chemical industry, monolithic reactors are used to create delicate compounds like tastes and scents.

5. Compact (microchannel) process units. In the chemical industry, compact (microchannel) process units are used to produce fine compounds, such as tastes and perfumes.

6. Distillation using a divided wall column. In the chemical industry, distillation using a divided wall column is used to separate azeotropic mixtures. The synthesis of fine compounds, such as tastes and perfumes, is done in the chemical industry using ultrasonic and microwave equipment.

7. Reverse flow reactors. In the chemical industry, reverse flow reactors are used to produce fine compounds such as flavours and scents.

Process intensification is a field of study that tries to boost production effectiveness through radically improved manufacturing and processing. Continuous flow reactors, microreactors, static mixers, monolithic reactors, compact (microchannel) process units, divided wall column distillation, ultrasonic and microwave units, and reverse flow reactors are a few examples of process intensification in the industrial setting [39].

Automation and digital technologies in green chemistry

Green chemistry, which strives to lessen the impact of chemical processes on the environment, is becoming more and more dependent on automation and digital technologies. The following are some applications of automation and digital technology in green chemistry.

1. Digitalisation. By facilitating the fusion of traditional chemistry and sustainability, digitalisation is revolutionising the chemical sector. It is being utilised to speed up the achievement of sustainability objectives and cut down on resource and energy use. Data on manufacturing and emission control are also being collected digitally, which can assist businesses in lessening their environmental impact [40].

2. Automated and robotic flow. Chemical synthesis is being digitalised using automated and robotic flow, which can help to cut waste and increase effectiveness. In this technology, flow platforms are used to connect hardware and digital chemicals while algorithms are used to look for chemical interactions.

3. Nature-inspired technologies. New, environmentally friendly materials and chemicals are being developed using nature-inspired technologies. These technologies are founded on green chemistry concepts, which emphasise the use of alternative feedstocks, environmentally friendly reaction conditions, and the development of molecules that are naturally safer and less harmful [41].

Green chemistry employs automation and digital technologies to lessen the effects of chemical operations on the environment. While automated and robotic flow is being utilised to digitise chemical synthesis, digitalisation is being used to merge traditional chemistry and sustainability. Environmentally friendly chemicals are being created with the use of technology inspired by nature.

Applications of green chemistry across industries

Pharmaceuticals and drug synthesis. Pharmaceuticals and drug production are essential for enhancing healthcare and treating a range of illnesses. Using green chemistry concepts, it is possible to create chemical products and processes that are socially responsible, economically viable, and environmentally sustainable.

Applying green chemistry concepts to pharmaceutical and drug synthesis can offer a number of advantages, such as lowering the waste produced during medication production and improving the safety of pharmaceutical goods. Particularly in the synthesis of pharmaceuticals and medication development, green chemistry ideas and practices are increasingly being used in the pharmaceutical business. The following are some of the major uses and advantages of green chemistry in this industry.

1. Choosing eco-friendly solvents. Compared to dangerous or less secure solvents, water is frequently the most effective and ecologically benign solvent for generating high yields in drug production. As a result, less harmful compounds are used and the synthesis process has a less negative impact on the environment [42].

2. Alternative reaction media. Green chemistry promotes the use of alternative reaction media that can increase the effectiveness and sustainability of drug production, such as ionic liquids or supercritical fluids.

3. Resource effectiveness in synthesis methods. Green chemistry attempts to make the most of the effective use of resources, such as energy and raw materials, in the synthesis of pharmaceuticals [41].

4. Reduced environmental impact of medication development. Green chemistry principles can be used at every stage of a pharmaceutical product's lifetime, from formulation to manufacturing to packaging. This includes the design of API. This all-encompassing strategy reduces risks and environmental damage while enhancing the drug's overall sustainability. Despite the fact that the implementation of green chemistry principles may initially be seen as a barrier for the pharmaceutical industry, businesses are now realising the long-term cost savings and efficiency gains it delivers.

Materials science and sustainable materials. In order to create sustainable products and procedures with a less environmental impact, materials science can use green chemistry principles. With the intention of reducing resource use, waste production, and harmful emissions, sustainable materials are developed and produced [25]. Green chemistry has several significant applications in this industry, as well as several advantages.

1. Renewable raw materials. A major goal of green chemistry in materials science is the effective and environmentally friendly conversion of renewable raw materials into usable chemicals and fuels. This lessens the need for fossil fuels and lessens how much material manufacturing affects the environment.

2. Customising atomic characteristics. Materials science and chemistry are utilised to make artificial materials by either customising the atomic properties of a specific material or by using living organisms, like yeast, to make green chemicals. The creation of environmentally benign and sustainable materials is made possible by this method [43].

Agriculture and agrochemicals. Agriculture and the creation of agrochemicals are increasingly utilising green chemistry principles and techniques. The following are some of the major uses and advantages of green chemistry in this industry.

1. Using fewer dangerous chemicals. Green chemistry attempts to use fewer dangerous chemicals in agriculture and agrochemicals, reducing their effects on the environment and human health. This includes the creation of insecticides and fertilisers that are safer and more environmentally friendly [44].

2. Resource efficiency. Green chemistry encourages the effective use of resources, such as energy and water, in agriculture and the production of agrochemicals. This lessens trash generation and the negative effects of these operations on the environment.

3. Renewable raw materials. One of the main focuses of green chemistry in agriculture is the utilisation of renewable raw resources, such as biomass. This reduces reliance on fossil fuels and lessens the negative effects of agrochemical production on the environment [45].

4. Compound design for environmental friendliness. Compounds are designed using green chemistry concepts to be as ecologically friendly as possible, minimising their effects on human health, wildlife, and the environment. This strategy is essential for the creation of sustainable agrochemicals.

5. Pest management. Integrated pest management is the employment of a variety of pest control approaches, such as biological control, crop rotation, and the use of pheromones. Green chemistry principles are employed in integrated pest management [46].

Chemical manufacturing and industrial processes. Green chemistry ideas and methods are increasingly used in commercial and industrial chemical production. Some of the most important uses and advantages of green chemistry in this industry are given below.

1. Reduction on the use of dangerous substances. Green chemistry attempts to create chemical products and processes that cut down on, if not completely eliminate, the use or creation of dangerous compounds. By stopping pollution at the molecular level, this contributes to safeguarding both human health and the environment [47].

2. Utilisation of resources wisely. Green chemistry encourages the wise use of resources in industrial and chemical manufacturing, including energy and raw materials. This lessens waste generation and the environmental effect of these activities.

3. Renewable feedstocks. One of the main goals of green chemistry in chemical production is the use of renewable feedstocks, such as biomass. This lessens the need for fossil fuels and lessens how much chemical production affects the environment.

4. Catalytic processes. Catalytic processes, which can improve chemical reaction efficiency and lessen the demand for stoichiometric reagents, are emphasised in green chemistry. This lessens trash generation and the environmental impact of chemical production [48].

Energy and renewable energy technologies. The field of energy and renewable energy technologies is seeing an increase in the use of green chemistry ideas and practices. The following are some of the major uses and advantages of green chemistry in this industry.

1. Energy storage. The creation of efficient and sustainable energy storage technology, such as batteries and supercapacitors, uses green chemistry. These technologies are essential for making use of renewable energy sources efficiently [49].

2. Renewable feedstocks. Green chemistry advocates the use of biomass and other renewable feedstocks in the synthesis of chemicals and energy. This lessens the need for fossil fuels and lessens the negative effects of energy production on the environment.

3. Renewable energy. Green chemistry has a role to play in the creation of innovative materials for applications involving renewable energy. The field of energy and renewable energy technologies is seeing an increase in the use of green chemistry ideas and practices [50].

Future prospects of green chemistry

Green chemistry has bright future possibilities thanks to growing interest and use in many different industries. The efficient and clean conversion of renewable raw materials into functional chemicals and fuels is made possible by green chemistry, which is playing a significant part in this process [51]. This lessens the need for fossil fuels and lessens how much chemical production affects the environment. Green, low-carbon, and recycling-friendly technologies will reinvent energy and chemicals in the future. The rational design of catalytic routes is based on green chemistry concepts, which can increase the effectiveness and sustainability of energy and chemical production. Green chemistry is spreading across a variety of industries, with interest rising in both academic and professional contexts. This growth is being prompted by the demand for more ecologically friendly and sustainable solutions across a number of industries, including materials science, pharmaceuticals, agriculture, and energy. Major firms in the chemical sector are concentrating on R & D to create green chemicals and technology. In the market for green chemicals, businesses like Koninklijke DSM N. V., Mitsubishi Chemical Holdings Corporation, GFBiochemicals Ltd., and Evonik Industries AG are constantly innovating their goods and technology [52].

The role of green chemistry in a sustainable future. Several examples of green chemistry's contribution to a sustainable future are given below.

1. Hazardous substance reduction. The goal of green chemistry is to create chemical processes and products with minimal or no use of hazardous materials. By lowering the possibility of negative impacts, this strategy contributes to the protection of human health and the environment [53].

2. Saving resources. Sustainability of resource use is promoted through green chemistry, which uses renewable feedstocks and more effective production methods to save and conserve resources like water and energy. This aids in developing a more environmentally and economically stable use of natural resources over the long run.

3. Reducing waste. Atom economy and the utilisation of renewable feedstocks are two green chemistry principles that help to cut down on waste in chemical processes. This not only aids in resource conservation but also lessens the negative environmental effects of garbage disposal [54].

4. Creating safer chemicals and materials. Green chemistry is concerned with creating chemicals and materials that are both safer for the environment and people. This includes the creation of more environmentally friendly manufacturing techniques for pharmaceuticals, fine chemicals, commodity chemicals, and polymers as well as the use of cleaner solvents and auxiliaries [55].

5. Enabling clean and energy-efficient processes. Green chemistry encourages the development of chemical processes and technologies that are both clean and energy-efficient, both of which are necessary for accomplishing sustainable development objectives [56].

6. Waste valorisation. Looking to the future, there is still a great need for the transition from a traditional linear flow of materials in a «take-make-use-dispose» economy to a greener, circular economy. We need to rethink how to close the loops of production chains. In particular, there is a good example when the spent coagulation bath of the new green hydrocellulose fibers production process is used as a mineral fertiliser and being mixed with hydrolysed lignin (by-product of the bioethanol production) can be used as an organo-mineral fertiliser [57].

Conclusions

The developments in green chemistry, particularly in the area of sustainable synthesis and processes, represent a profound and paradigm-shifting change in the way we view and practice chemistry. These advancements are a reaction to today's most urgent problems, such as resource depletion, environmental degradation, and public health issues. We have moved toward a more responsible and environmentally aware future thanks to the fundamentals of green chemistry, which put sustainability, safety, and efficiency first. The significant decrease in environmental

impact caused by chemical processes is one of the main accomplishments of green chemistry. Green chemistry has aided in the development of cleaner and more environmentally friendly industrial processes by adding eco-friendly solvents, reducing waste production, and improving reaction routes. Green chemistry has numerous applications in a wide range of fields, including medicine, materials research, agriculture, and energy production. In the pharmaceutical industry, the creation of safer and more effective medication synthesis techniques not only assures patients' health and wellbeing, but also fits with pharmaceutical companies' ethical obligation to put environmental and human safety first. In materials science, the discovery of sustainable materials opens up new opportunities for environmentally responsible building, packaging, and product design. The materials business may considerably lower its carbon footprint and advance a circular economy by utilising renewable feedstocks, recyclable parts, and non-toxic additives. Green chemistry has also sparked innovation in energy generation and storage, enabling the creation of more effective and eco-friendly technology. In order to reduce the negative effects that energy-related processes have on the environment, it is essential to use green solvents, sustainable catalysts, and energy-efficient synthesis methods. It's important to recognise that the path to a sustainable chemical industry is one that is still being travelled. There are still obstacles to overcome, such as the need for further research, funding, and education to promote the concepts of green chemistry. Furthermore, in order to ensure that green chemistry is widely and uniformly used, regulatory frameworks and international cooperation are crucial.

References

1. Anastas PT. Introduction: green chemistry. *Chemical Reviews*. 2007;107(6):2167–2168. DOI: 10.1021/cr0783784.
2. Anastas PT, Warner JC. *Green chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press; 1998. 135 p.
3. Anastas P, Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(1):301–312. DOI: 10.1039/B918763B.
4. Zimmerman JB, Anastas PT, Erythropel HC, Leitner W. Designing for a green chemistry future. *Science*. 2020;367(6476):397–400. DOI: 10.1126/science.aay3060.
5. Erythropel HC, Zimmerman JB, de Winter TM, Petitjean L, Melnikov F, Lam CH, et al. The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. *Green Chemistry*. 2018;20(9):1929–1961. DOI: 10.1039/C8GC00482J.
6. Andrew C, Etim EE, Ushie OA, Khanal GP. Vibrational-rotational spectra of normal acetylene and doubly deuterated acetylene: experimental and computational studies. *Chemical Science Transactions*. 2018;7(1):77–82. DOI: 10.7598/cst2018.1432.
7. Liu J, Mooney H, Hull V, Davis SJ, Gaskell J, Hertel T, et al. Systems integration for global sustainability. *Science*. 2015;347(6225):1258832. DOI: 10.1126/science.1258832.
8. Schwager P, Decker N, Kaltenecker I. Exploring green chemistry, sustainable chemistry and innovative business models such as chemical leasing in the context of international policy discussions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2016;1:18–21. DOI: 10.1016/j.cogsc.2016.07.005.
9. Etim EE, Andrew C, Lawal U, Udegbunam I, Ukpang EG. Protonation of carbonyl sulfide: *ab initio* study. *Journal of Applied Sciences*. 2020;20(1):26–34. DOI: 10.3923/jas.2020.26.34.
10. Rastogi T, Leder C, Kümmerer K. A sustainable chemistry solution to the presence of pharmaceuticals and chemicals in the aquatic environment – the example of re-designing β -blocker Atenolol. *RSC Advances*. 2015;5(1):27–32. DOI: 10.1039/C4RA10294K.
11. Li C-J, Anastas PT. Green chemistry: present and future. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(4):1413–1414. DOI: 10.1039/C1CS90064A.
12. Kalidindi SB, Jagirdar BR. Nanocatalysis and prospects of green chemistry. *ChemSusChem*. 2012;5(1):65–75. DOI: 10.1002/cssc.201100377.
13. Hjerresen DL, Boese JM, Schutt DL. Green chemistry and education. *Journal of Chemical Education*. 2000;77(12):1543. DOI: 10.1021/ed077p1543.
14. Anastas PT, Kirchhoff MM. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*. 2002;35(9):686–694. DOI: 10.1021/ar010065m.
15. Ekan FM, Ori MO, Samuel HS, Egwuatu OP. Emerging technologies for eco-friendly production of bioethanol from lignocellulosic waste materials. *Eurasian Journal of Science and Technology*. 2024;4(3):179–194. DOI: 10.48309/ejst.2024.429106.1119.
16. Perlatti B, Forim MR, Zuin VG. Green chemistry, sustainable agriculture and processing systems: a Brazilian overview. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2014;1(5):1–9. DOI: 10.1186/s40538-014-0005-1.
17. Clark J. The 12 misunderstandings of green chemistry. *Environmental Science and Engineering Magazine*. 2012;May – June:6–8.
18. Valavanidis A. Green chemistry and new technological developments new avenues for the green economy and sustainable future of science and technology [Internet]. 2016 [cited 2023 December 10]. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/3052072844>.
19. Ubuoh EA. Green chemistry: a panacea for environmental sustainability agriculture in global perspective. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2016;4(1):21–29.
20. O'Brien KP, Franjevic S, Jones J. Green chemistry and sustainable agriculture: the role of biopesticides. *Advancing Green Chemistry*. 2009;2009:1.
21. Soni GD. Advantages of green technology. *International Journal of Research – Granthaalayah*. 2015;3(9SE):1–5. DOI: 10.29121/granthaalayah.v3.i9SE.2015.3121.
22. Marco BA, Rechelo BS, Tótolí EG, Kogawa AC, Salgado HRN. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: a review. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2019;27(1):1–8. DOI: 10.1016/j.jsps.2018.07.011.
23. Thovhogi N, Park E, Manikandan E, Maaza M, Gurib-Fakim A. Physical properties of CdO nanoparticles synthesized by green chemistry via *Hibiscus sabdariffa* flower extract. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;655:314–320. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.063.
24. Sharma RK, Bandichhor R, editors. *Hazardous reagent substitution: a pharmaceutical perspective*. [S. l.]: Royal Society of Chemistry; 2018. 194 p.
25. Compagno N, Profeta R, Scarso A. Recent advances in the synthesis of active pharmaceutical and agrochemical ingredients in micellar media. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2022;39:100729. DOI: 10.1016/j.cogsc.2022.100729.

26. Samuel HS, Nweke-Maraizu U, Etim EE. Supercritical fluids: properties, formation and applications. *Journal of Engineering in Industrial Research*. 2023;4(3):176–188. DOI: 10.48309/jeires.2023.3.5.
27. Polshettiwar V, Varma RS. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*. 2010;12(5):743–754.
28. Samuel HS, Etim EE, Shinggu JP, Bako B. Machine learning of rotational spectra analysis in interstellar medium. *Communication in Physical Sciences*. 2023;10(1):172–203.
29. Centi G, Perathoner S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*. 2003;77(4):287–297. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00374-7.
30. Khan SA, Shahid S, Hanif S, Almoallim HS, Alharbi SA, Sellami H. Green synthesis of chromium oxide nanoparticles for antibacterial, antioxidant anticancer, and biocompatibility activities. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22:502. DOI: 10.3390/ijms22020502.
31. Etim EE, Lawal U, Andrew C, Udegbonam IS. Computational studies on C₃H₄N₂ isomers. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*. 2018;5(1):29–40. DOI: 10.20431/2349-0403.0501005.
32. Qamar H, Rehman S, Chauhan DK, Tiwari AK, Upmanyu V. Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper oxide nanomaterial derived from *Momordica charantia*. *International Journal of Nanomedicine*. 2020;15:2541–2553. DOI: 10.2147/IJN.S240232.
33. Yan Liu, Lin Zuo, Qiyan Lv, Bing Yu. Recent advances in photochemical transformations using water as an oxygen source. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2023;40:100759. DOI: 10.1016/j.cogsc.2023.100759.
34. Debecker DP, Hii KK, Moores A, Rossi LM, Sels B, Allen DT, et al. Shaping effective practices for incorporating sustainability assessment in manuscripts submitted to *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*: catalysis and catalytic processes. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2021;9(14):4936–4940. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c02070.
35. Lozano P, García-Verdugo E. From green to circular chemistry paved by biocatalysis. *Green Chemistry*. 2023;25(18):7041–7057. DOI: 10.1039/D3GC01878D.
36. Zhang B, Jiang Y, Balasubramanian R. Synthesis of biowaste-derived carbon foam for CO₂ capture. *Resources, Conservation and Recycling*. 2022;185:106453. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106453.
37. Zuin VG, Kümmerer K. Chemistry and materials science for a sustainable circular polymeric economy. *Nature Reviews Materials*. 2022;7:76–78. DOI: 10.1038/s41578-022-00415-2.
38. Keçili R, Yılmaz E, Ersöz A, Say R. Imprinted materials: from green chemistry to sustainable engineering. In: Ersöz A, Şenel S, editors. *Sustainable nanoscale engineering: from materials design to chemical processing*. [S. l.]: Elsevier; 2020. p. 317–350. DOI: 10.1016/B978-0-12-814681-1.00012-6.
39. Whiteker GT. Applications of the 12 principles of green chemistry in the crop protection industry. *Organic Process Research and Development*. 2019;23(10):2109–2121. DOI: 10.1021/acs.oprd.9b00305.
40. Ganesh KN, Zhang D, Miller SJ, Rossen K, Chirik PJ, Kozłowski MC, et al. Green chemistry: a framework for a sustainable future. *Environmental Science and Technology*. 2021;55(13):8459–8463. DOI: 10.1021/acs.est.1c03762.
41. Kar S, Sanderson H, Roy K, Benfenati E, Leszczynski J. Green chemistry in the synthesis of pharmaceuticals. *Chemical Reviews*. 2022;122(3):3637–3710. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00631.
42. Samuel HS, Etim EE, Oladimeji EO, Shinggu JP, Bako B. Machine learning in characterizing dipole-dipole interactions. *FUW Trends in Science and Technology Journal*. 2023;8(3):70–82.
43. Ratti R. Industrial applications of green chemistry: status, challenges and prospects. *SN Applied Sciences*. 2020;2:263. DOI: 10.1007/s42452-020-2019-6.
44. Giraud RJ, Williams PA, Sehgal A, Ponnusamy E, Phillips AK, Manley JB. Implementing green chemistry in chemical manufacturing: a survey report. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2014;2(10):2237–2242. DOI: 10.1021/sc500427d.
45. Zeng X, Wang F, Sun X, Li J. Recycling indium from scraped glass of liquid crystal display: process optimizing and mechanism exploring. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2015;3(7):1306–1312. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00020.
46. Chinna Rajesh U, Satya Pavan V, Rawat DS. Hydromagnesite rectangular thin sheets as efficient heterogeneous catalysts for the synthesis of 3-substituted indoles via yonemitsu-type condensation in water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2015;3(7):1536–1543. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00236.
47. Simić ZV, Radović IR, Stijepović MZ, Kijevčanin ML. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems water + C1–C3 alcohols + dimethyl adipate at 298.15 K and atmospheric pressure: experimental data and modeling. *Journal of Molecular Liquids*. 2023;377:121542. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121542.
48. Collins J, Gourdin G, Qu D. Modern applications of green chemistry: renewable energy. In: Török B, Dransfield T, editors. *Green chemistry: an inclusive approach*. [S. l.]: Elsevier; 2018. p. 771–860. DOI: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00028-5.
49. Clark JH. Renewables and green chemistry. *Green Chemistry*. 2005;7(2):57. DOI: 10.1039/B500769K.
50. Wang D, Feng S. Advanced materials for green chemistry and renewable energy. *Small*. 2019;15(29):1902047. DOI: 10.1002/smll.201902047.
51. Xie C, Chen Z, Yoo CG, Shen X, Hou Q, Boudesocque-Delays L. Editorial: the application of green chemistry in biomass valorization: green route, green catalyst and green solvent. *Frontiers in Chemistry*. 2023;11:1277256. DOI: 10.3389/fchem.2023.1277256.
52. Zheng R, Liu Z, Wang Y, Xie Z, He M. The future of green energy and chemicals: rational design of catalysis routes. *Joule*. 2022;6(6):1148–1159. DOI: 10.1016/j.joule.2022.04.014.
53. Varma RS. Greener and sustainable trends in synthesis of organics and nanomaterials. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2016;4(11):5866–5878. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01623.
54. Sheldon RA. Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy. *Green Chemistry*. 2016;18(11):3180–3183. DOI: 10.1039/C6GC90040B.
55. Osigbemhe IG, Louis H, Khan EM, Etim EE, Odey DO, Oviawe AP, et al. Synthesis, characterization, DFT studies, and molecular modeling of 2-(-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-methylidene)-amino) nicotinic acid against some selected bacterial receptors. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2022;19:3561–3576. DOI: 10.1007/s13738-022-02550-7.
56. Varma RS. Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2012;1(2):123–128. DOI: 10.1016/j.coche.2011.12.002.
57. Grinshpan D, Savitskaya T, Tsygankova N, Makarevich S, Kimlenka I, Ivashkevich O. Good real-world examples of wood-based sustainable chemistry. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2017;5:1–13. DOI: 10.1016/j.scp.2016.11.001.

Received 12.03.2024 / revised 05.04.2024 / accepted 05.04.2024.

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ АССОЦИАТАХ
В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХН. В. ЯКОВЕЦ¹⁾, Н. П. КРУТЬКО¹⁾, О. В. ЛУКША¹⁾, Т. Ф. КУЗНЕЦОВА¹⁾¹⁾Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь

Аннотация. В результате проведенных физико-химических исследований с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, тонкослойной хроматографии и элементного анализа изучены состав и структура смолисто-асфальтеновых веществ. Методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота определено влияние поверхностно-активных веществ катионной и неионогенной природы на текстурные свойства смолисто-асфальтеновых ассоциатов, оценены их удельная поверхность, энергетическая константа $C_{\text{ВЕТ}}$, объем и средний диаметр пор. Установлено, что измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота образцами модифицированных смолисто-асфальтеновых веществ являются сложной комбинацией изотерм физической сорбции типов V и IV, присущих макромезопористым материалам. Для смолисто-асфальтеновых веществ наблюдается уменьшение удельной поверхности, объема пор, энергетической константы $C_{\text{ВЕТ}}$, что указывает на рост гидрофобности их поверхности вследствие адсорбционного взаимодействия с поверхностно-активным веществом. Выявлено, что наибольший модифицирующий эффект проявляется в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества этилендиаминтетрабис(этоксилат-блок-пропоксилат)тетрола. Результаты низкотемпературной адсорбции – десорбции азота коррелируют с данными, полученными в ходе изучения капиллярных свойств поверхности смолисто-асфальтеновых веществ при их смачивании *n*-гексаном.

Ключевые слова: смолисто-асфальтеновые вещества; поверхностно-активные вещества; низкотемпературная адсорбция – десорбция азота; удельная поверхность; текстура.

Образец цитирования:

Яковец НВ, Крутько НП, Лукша ОВ, Кузнецова ТФ. Адсорбция поверхностно-активных веществ на смолисто-асфальтеновых ассоциатах в нефтяных дисперсных системах. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:17–25.
EDN: HHQIEM

For citation:

Yakovets NV, Krut'ko NP, Luksha OV, Kouznetsova TF. Adsorption of surfactants on resin-asphaltene associates in oil disperse systems. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:17–25. Russian.
EDN: HHQIEM

Авторы:

Наталья Вячеславовна Яковец – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химико-аналитических исследований минерального сырья отдела композиционных материалов.

Николай Павлович Крутько – доктор химических наук, академик НАН Беларуси, профессор; заведующий отделом композиционных материалов.

Ольга Валерьевна Лукша – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химико-аналитических исследований минерального сырья отдела композиционных материалов.

Татьяна Федоровна Кузнецова – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов.

Authors:

Natallia V. Yakavets, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemical-analytical studies of mineral raw materials, department of composite materials.
yakovetsnatally@gmail.com

Nikolai P. Krut'ko, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of composite materials.
krutko@igic.bas-net.by

Olga V. Luksha, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemical-analytical studies of mineral raw materials, department of composite materials.
olga.l-75@mail.ru

Tatyana F. Kouznetsova, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of adsorbents and adsorption processes.
tatyana.fk@gmail.com

ADSORPTION OF SURFACTANTS ON RESIN-ASPHALTENE ASSOCIATES IN OIL DISPERSE SYSTEMS

N. V. YAKAVETS^a, N. P. KRUT'KO^a, O. V. LUKSHA^a, T. F. KOUZNETSOVA^a

^aInstitute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
9/1 Surganova Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: N. V. Yakavets (yakovetsnataly@gmail.com)

Abstract. As a result of physical and chemical studies using the methods of IR spectroscopy, X-ray fluorescence spectrometry, thin layer chromatography and elemental analysis, the composition and structure of resin-asphaltene substances were studied. By the method of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen, the influence of surfactants of cationic and non-ionic nature on the textural properties of resin-asphaltene associates was determined, their specific surface area, energy constant C_{BET} , volume and average pore diameter were estimated. It has been established that the measured isotherms of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen by samples of modified resin-asphaltene substances are a complex combination of physical sorption isotherms of types V and IV, inherent in macromesoporous materials. For resin-asphaltene substances, a decrease in the specific surface area, pore volume and energy constant C_{BET} is observed, which indicates an increase in the hydrophobicity of their surface due to adsorption interaction with the surfactant. It was revealed that the greatest modifying effect is manifested in the presence of the non-ionic surfactant ethylenediamine tetrakis(ethoxylate-block-propoxylate)tetrol. The results of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen correlate with the data obtained by studying of the capillary properties of the surface of resin-asphaltene substances when they are wetted with *n*-hexane.

Keywords: resin-asphaltene substances; surfactants; nitrogen low-temperature adsorption – desorption; specific surface area; texture.

Введение

Тяжелые нефтяные дисперсии относят к гетерогенным системам, свойства которых зависят не только от компонентного состава, но и от размера частиц, характера взаимодействия дисперсных образований между собой, интенсивности и величины внешних воздействий [1]. Структурообразующими элементами в таких системах являются смолисто-асфальтеновые вещества (САВ). Для них наиболее характерны обменные, диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи, вследствие чего молекулы асфальтенов образуют стойкие ассоциаты. САВ могут находиться в нефтяной системе в молекулярном, коллоидно-дисперсном состоянии, а в некоторых случаях в виде самостоятельной макрофазы. Ассоциаты асфальтенов образуют основу дисперсной фазы в тяжелых нефтяных дисперсиях, они окружены адсорбционно-сольватными смолистыми оболочками [1]. Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными составляющими нефти, нерастворимыми в алканах и циклоалканах $C_5 - C_7$. Они представляют собой твердые, хрупкие вещества темно-коричневого или черного цвета, не плавящиеся без разложения¹. В составе асфальтенов концентрируется основное количество гетероатомных соединений, в том числе серо-, азот- и кислородсодержащие вещества. Сера входит в состав различного типа тиолов (меркаптанов), тиоэфиров (сульфидов), дисульфидов, тиофенов и их производных. Азотистые соединения представлены преимущественно циклическими веществами основного и нейтрального характера. Анализ кислородсодержащих соединений показал, что основными из них являются карбоновые кислоты, фенолы, кетоны, сложные эфиры, фурановые производные, спирты, лактоны и амиды кислот [1]. Значительная часть металлоорганических соединений находится в виде металлопорфириновых комплексов и выделяются из них вместе с САВ. Металлосодержащие соединения по своей химической природе – это соли металлов с веществами кислотного характера, элементоорганические соединения, полилигандные комплексы или π -комплексы с ароматическими либо гетероорганическими соединениями [2]. Наличие в САВ реакционноспособных центров, в качестве которых выступают алкильные заместители, функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные, пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов, обуславливает их химическую активность. К основным реакциям САВ относят сульфирование, окисление, гидрирование, галогенирование, хлорметилирование и конденсацию [3], что позволяет в результате химических превращений получать на основе САВ иониты и углеродные адсорбенты [2]. Кинетические, сорбционные и селективные свойства промышленных адсорбентов улучшаются при добавлении 8–13 % смолисто-асфальтеновых концентратов. Полученные адсорбенты можно использовать как рекуперацион-

¹Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти : учеб. пособие. М. : КДУ, 2008. 280 с.

ные угли для селективного выделения благородных металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов тяжелых металлов, а также для очистки сточных вод от мышьяка [4–7].

В связи с вышеизложенным изучение процессов адсорбции при рассмотрении нефтяных дисперсий, содержащих САВ, представляет научный интерес. При этом в литературе можно выделить два актуальных направления исследований. Первое направление касается адсорбции асфальтенов на твердых поверхностях различной химической природы. Так, в работе [8] с использованием изотерм адсорбции изучено взаимодействие асфальтенов с поверхностями кварца и активированного угля. Установлено, что последний является более эффективным адсорбентом. Данный факт объясняется химической природой активированного угля, схожей с химической природой асфальтенов. При этом наблюдалась мультислойная адсорбция, которая согласуется с ранее обнаруженной тенденцией асфальтенов к агрегированию [8]. Авторы работ [9; 10], изучая адсорбцию асфальтенов и смол, установили, что на неорганическом субстрате (97 % SiO₂) асфальтены разного происхождения могут проявлять как мультислойную, так и простую Ленгмюровскую адсорбцию [9], причем десорбция асфальтенов с поверхности кварца очень медленная, поэтому ею пренебрегают [10].

Второе направление исследований связано с изучением поверхностно-активных веществ (ПАВ), введенных в дисперсную систему для регулирования в ней ряда межфазных процессов, расположения асфальтенов, изменения размеров их агрегатов и коллоидной стабильности системы [1]. Так, при изучении адсорбции оксиэтилированного ПАВ (Brij-93) и асфальтенов на межфазной поверхности жидкость – жидкость получены изотермы типа Ленгмюра и Фрумкина. Установлено, что асфальтены адсорбируются практически необратимо (количество десорбированных асфальтенов составляет <2 %), в то время как ПАВ десорбируются из ксилола сильнее (около 20 %) в связи с полидисперсностью адсорбированных агрегатов с разными энергиями адсорбции [11].

Согласно литературным данным ПАВ из аполярной органической среды адсорбируются на твердой поверхности слабее и медленнее, чем ПАВ из водной фазы. Положительно заряженные или нейтральные группы обратных мицелл ПАВ будут располагаться на нуклеофильных участках малополярных частиц дисперсной фазы, а углеводородные хвосты будут направлены в масляную фазу [12; 13]. В стерически стабилизированных коллоидных системах силы отталкивания возникают в результате взаимодействия адсорбированных и растворенных полимерных цепей или сольватированных углеводородных радикалов молекул ПАВ, адсорбированных на частицах дисперсной фазы. Покрытые защитными оболочками частицы могут быть стабилизированы благодаря «тепловой пептизации» (броуновскому движению частиц). Изотермы адсорбции ПАВ из углеводородных растворов обычно имеют Ленгмюровский характер или похожи на изотермы бинарных систем. Выше критической концентрации мицеллообразования они имеют вид изотерм адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), что можно объяснить мицеллярной адсорбцией [14].

В данной работе основное внимание уделено проведению исследований по выбору эффективных модификаторов поверхности и строения САВ, которые являются основной структурной единицей тяжелых нефтяных дисперсий. Полярность функциональных групп, подвижность и гибкость фрагментов ПАВ позволяют им проникать в межплоскостное пространство ассоциатов асфальтенов с одновременной адсорбцией на их поверхности, при этом контакты между частицами асфальтенов в ассоциатах ослабляются, что приводит к образованию сольватированных ассоциатов меньшего размера или единичных макромолекул. Следовательно, в результате адсорбционного модифицирования ПАВ степень развитости поверхности САВ может меняться.

Целью данной работы является изучение состава и структуры САВ, а также установление влияния жидкофазной адсорбции ПАВ различной химической природы на ассоциатах САВ на текстурные свойства выделенной из нефтяной дисперсной системы смолисто-асфальтеновой фазы.

Материалы и методы исследования

В ходе работы использовали порошкообразные образцы САВ, полученные сольвентным методом Гольде [2; 3] из нефтяного битума гель-типа (марка БНК-90/30), который согласно ГОСТ 9548-2023² характеризуется следующими параметрами: температурой размягчения по кольцу и шару 80–95 °С, температурой хрупкости не выше –10 °С, температурой вспышки не ниже 240 °С. Используемый битум представляет собой олеофильную коллоидную систему, где ассоциаты асфальтенов образуют дисперсную фазу, окруженную адсорбционно-сольватными смолистыми оболочками, при этом они распределены в углеводородной дисперсионной среде. От классических коллоидных систем дисперсная система битума отличается тем, что ее дисперсная фаза формируется из молекул, подобных молекулам дисперсионной среды, поэтому при проведении коагуляции и выделении дисперсной фазы получается трудноразделимый комплекс САВ. Образцы нефтепродукта при перемешивании в текучем состоянии и температуре 170 °С

²ГОСТ 9548-2023. Битумы нефтяные кровельные. Технические условия. М. : Рос. ин-т стандартизации, 2023. 12 с.

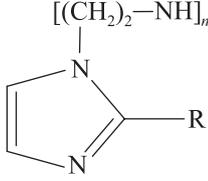
модифицировали ПАВ (концентрация 1 мас. %) катионной и неионогенной природы с разным содержанием оксиэтилированных (ОЭ) групп (табл. 1). ПАВ адсорбировались на ассоциированных частицах САВ в органической дисперсионной среде нефтяной дисперсии (насыщенных и ароматических углеводородах).

Таблица 1

Используемые для исследований ПАВ

Table 1

Surfactants used for research

Химическое название	Сокращенное обозначение	Формула
Алкиламидоимидазополиамин	АИПА	$[(\text{CH}_2)_2-\text{NH}]_n - [(\text{CH}_2)_3-\text{NH}]_m - \text{H}$ 
Метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмонийметосульфат	ЭЧАС	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{OSO}_3^- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Четвертичная аммониевая соль N-октадецилдиметилэтиламмоний-бромид	ОДЭАБ	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$
Алkilмоноамидполиэтиленполиамин жирных кислот рапсового масла	Белэм-М	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\left[(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2 \right]_3-\text{NH}_2$
Оксиэтилированный алкилдиамин	(ОЭ)-АДА	$\text{R}-\text{HN}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}, n = 3-6$
Оксиэтилированный бутиловый эфир кокосового жирного спирта	(ОЭ)-БЭКС	$\text{R}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}_4\text{H}_9$ $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}, n = 10$
Этилендиаминтетрабис(этоксилат-блок-пропоксилат)тетрол	(ОЭ-ОП)-ЭДА	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array}$ $\text{R} = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{H}, n = 16, m = 19$

Образцы выделенных порошкообразных САВ просеивали через сито с диаметром отверстий 0,7 мм, высушивали при температуре 105 °С и хранили в эксикаторе.

Групповой химический состав САВ из исходного нефтепродукта определяли методом тонкослойной хроматографии на оборудовании Iatroscan МК-6S с пламенно-ионизационным детектором (*Iatron Laboratories, Inc.*, Япония).

Элементный анализ САВ проводили на универсальном элементном анализаторе VarioMICRO CHNS (*Elementar Analysensysteme*, Германия), применяя метод высокотемпературного пиролиза образцов с преобразованием элементов в газообразные продукты и последующим детектированием по теплопроводности на стандартном детекторе.

Для определения состава и количества микроэлементов в САВ также использовали метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Bruker S8 Tiger (Германия).

Изучение функциональных групп САВ проводили методом ИК-спектроскопии при температуре 20 °С в диапазоне волновых чисел 450–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ на ИК-спектрометре М2000 с преобразователем Фурье (*Midac Corporation*, США).

Удельную поверхность и пористость образцов САВ исследовали методом низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (*Micromeritics*, США). Значения удельной поверхности ($A_{\text{ВЕТ}}$) рассчитывали методом БЭТ, объем пор (V) определяли по Гурвичу из десорбционной ветви изотермы, средний диаметр пор вычисляли по формуле $D = \frac{4V}{A_{\text{ВЕТ}}}$ [15]. Перед анализом образцы находились в вакууме в течение 1 ч при температуре 100 °С и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Результаты и их обсуждение

Состав САВ, извлеченных из немодифицированной нефтяной дисперсной системы, проанализирован с использованием физико-химических методов исследований, результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты физико-химических исследований
состава образца САВ

Table 2

Results of physical and chemical studies of the composition
of the resin-asphaltene substance (RAS) sample

Компонент	Содержание
<i>Определение группового химического состава</i>	
Асфальтены	65,23 мас. %
Смолы	34,77 мас. %
<i>Элементный анализ</i>	
С	71,33 мас. %
Н	7,00 мас. %
N	2,68 мас. %
S	2,77 мас. %
O	16,22 мас. %
<i>Брутто-формула</i>	$C_{69}H_{81}N_2SO_{12}$
<i>Рентгенофлуоресцентный анализ</i>	
Гетероатомы	22,0 %
Из них:	
Ca	10,0 %
S	3,71 %
Mg	0,937 %
Fe	0,417 %
Si	0,364 %
V	0,205 %
K	0,178 %
Ni	931 ppm
Al	761 ppm
Ru	605 ppm
Cl	584 ppm
Mo	540 ppm
Zn	268 ppm
Sr	202 ppm
Ti	178 ppm
Mn	147 ppm
Cu	69,5 ppm

Методом ИК-спектроскопии установлено, что для САВ наблюдаются характеристические полосы поглощения (рис. 1) с волновыми числами 803; 877 и 3042 см^{-1} , которые соответствуют деформационным внеплоскостным колебаниям группы $=\text{C}-\text{H}$, присущим кольцам в ароматических соединениях. Доказательством наличия поликонденсированного ядра в молекулах асфальтенов служит полоса 1596 см^{-1} , которая представляет валентные колебания, отвечающие за связи $-\text{C}=\text{C}-$ в ароматическом кольце. Присутствие алифатических цепочек фиксируется по деформационным (728; 1374 и 1454 см^{-1}) и валентным (2850 и 2921 см^{-1}) колебаниям групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$. Для исследуемых САВ обнаружены полосы поглощения с волновыми числами 1027 и 1699 см^{-1} , которые свидетельствуют о наличии гетероатомов S и O и характеризуют валентные колебания сульфоксидной ($-\text{S}=\text{O}$) и карбонильной ($-\text{C}=\text{O}$) групп соответственно. Атомы S и O, вероятно, присутствуют в структуре САВ как в виде функциональных групп в периферийных заместителях, так и в виде соединительных мостиков в ди- и тримерных молекулах упаковок, построенных из углеродных атомов [16].

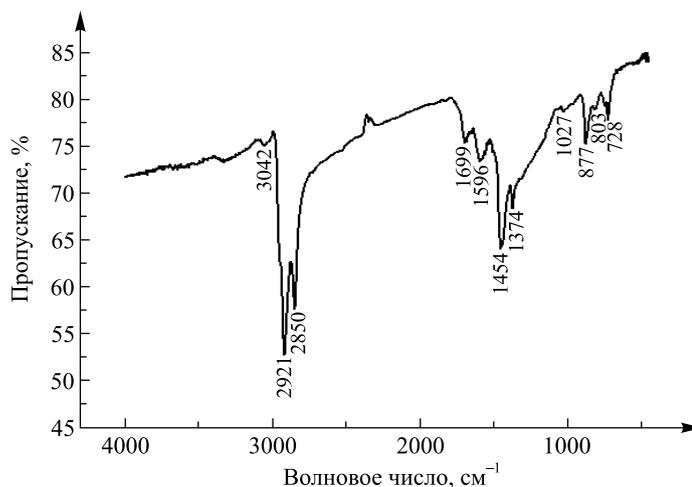


Рис. 1. ИК-спектр образца порошкообразных САВ

Fig. 1. IR spectrum of powdered RAS sample

Исходя из результатов анализа состава и структуры САВ (см. табл. 2 и рис. 1), можно предположить, что они обладают неоднородной по химическому составу поверхностью и молекулы исследуемых ПАВ могут взаимодействовать с активными составляющими полярной части САВ (гидрокси-, amino-, имино- и меркаптогруппами) и металлами.

На рис. 2 изображены изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота образцами САВ в координатах относительных давлений пара азота и сорбированного количества азота в расчете на 1 г массы сорбента ($\text{см}^3/\text{г}$), приведенного к нормальным условиям (STP). Все измеренные изотермы необратимы. Наблюдаемые гистерезисные петли трудно идентифицируемы и не связаны с определенным типом пористой структуры. По признаку наличия капиллярно-конденсационного гистерезиса и очень малым значениям удельных характеристик пористости образцов (табл. 3) изотермы могут быть отнесены к гибриднему (V + IV) типу изотерм физической сорбции, присущему макромезопористым адсорбентам [15].

Обычно все изотермы, выражаемые уравнением БЭТ, представляют собой кривые, имеющие перегиб, вогнутый к оси относительных давлений, если энергетическая константа $C_{\text{БЭТ}} > 2$. При этом точка перегиба, согласно нижеприведенному уравнению, близка к точке монослойного заполнения по теории БЭТ, но не обязательно совпадает с ней. Параметр $C_{\text{БЭТ}}$ рассчитывается по уравнению БЭТ:

$$E_1 - E_{\text{liq}} = RT \ln C_{\text{БЭТ}}, \quad (1)$$

где E_1 – энергия адсорбции первого слоя азота на поверхности адсорбента; E_{liq} – энергия адсорбции последующих слоев азота или молярная теплота конденсации азота; $E_1 - E_{\text{liq}}$ – чистая теплота адсорбции азота.

Параметр $C_{\text{БЭТ}}$ не является количественной мерой энтальпии адсорбции, но дает представление об энергии взаимодействия адсорбент – адсорбат. Расчеты доказывают, что только при одном значении $C_{\text{БЭТ}} = 9$ точка перегиба совпадает с точкой монослойного заполнения. Однако при $9 < C_{\text{БЭТ}} < \infty$ адсорбция в точке перегиба превышает монослойное заполнение на 15 %, а при $C_{\text{БЭТ}} < 9$ данные величины расходятся все более и более, приобретая при $C_{\text{БЭТ}} < 2$ характерные особенности изотерм типа III или V по ИЮПАК, когда изотермические кривые выпуклы к оси относительных давлений и в области действительных величин P/P_0 не имеют точек перегиба. При этом расчет удельной поверхности по методу БЭТ не может производиться [15].

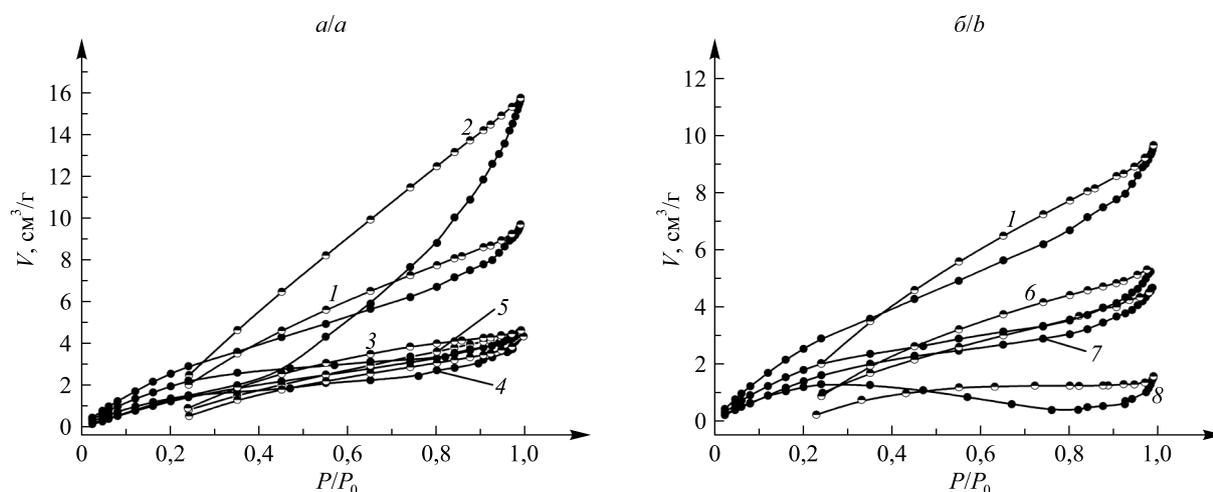


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота образцами САВ:
1 – исходный образец САВ; 2–8 – САВ, модифицированные различными ПАВ
(2 – АИПА, 3 – ЭЧАС, 4 – ОДЭАБ, 5 – Белэм-М, 6 – (ОЭ)-АДА, 7 – (ОЭ)-БЭКС, 8 – (ОЭ)-ОП)-ЭДА)

Fig. 2. Isotherms of low-temperature adsorption – desorption of nitrogen
by RAS samples: 1 – initial RAS sample; 2–8 – RAS modified by various surfactants
(2 – AIPA, 3 – ECHAS, 4 – ODEAB, 5 – Belem-M, 6 – (OE)-ADA, 7 – (OE)-BECS, 8 – (OE-OP)-EDA)

Таблица 3

Текстуальные свойства образцов САВ

Table 3

Textural properties of RAS samples

Образец	Данные БЭТ		Объем пор, $V \cdot 10^2, \text{cm}^3/\text{g}$	Средний размер пор, D, nm
	Энергетическая константа, $C_{\text{ВЕТ}}$	Удельная поверхность, $A_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$		
САВ	5	16	1,4	3,6
САВ + АИПА	2	13	2,4	7,6
САВ + ЭЧАС	6	11	0,7	2,5
САВ + ОДЭАБ	7	7	0,6	3,3
САВ + Белэм-М	2	11	0,7	2,5
САВ + (ОЭ)-АДА	6	10	1,7	6,6
САВ + (ОЭ)-БЭКС	4	10	0,7	2,8
САВ + (ОЭ)-ОП)-ЭДА	8	6	0,2	1,3

Из уравнения (1) в первом приближении можно допустить, что параметр $C_{\text{ВЕТ}}$, будучи связанным с энергией взаимодействия азота с поверхностью образца, позволяет сравнивать полярность поверхностей схожих модифицированных материалов. Так, если значение $C_{\text{ВЕТ}} = 100$ характерно для гидрофильной гидроксильной поверхности, то значения $C_{\text{ВЕТ}} < 20$ присущи гидрофобной поверхности, например, с привитыми гидрофобными цепями ПАВ или обработанной при высоких температурах.

Поверхность всех исследуемых образцов САВ гидрофобна. Уменьшение значения параметра $C_{\text{ВЕТ}}$ от 8 до 2 в табл. 3 означает рост гидрофобности поверхности соответствующих образцов. Изменение полярности, сопровождаемое снижением энергетической константы $C_{\text{ВЕТ}}$, подразумевает образование некоторых новых низкополярных центров. Анализ характера изменения энергетической константы $C_{\text{ВЕТ}}$ позволяет дополнительно сделать еще одно важное заключение о том, что дисперсность образцов несколько увеличивается с падением параметра $C_{\text{ВЕТ}}$. Такое изменение текстурных свойств образцов САВ связано с особенностями и различиями гидрофобных свойств модифицированной поверхности частиц.

Выявленные факты доказывают, что исследуемые ПАВ адсорбируются на поверхности ассоциатов САВ, подтверждая тем самым результаты исследований капиллярных свойств образцов САВ при их смачивании *n*-гексаном [17]. Адсорбция ПАВ приводит к уменьшению констант капиллярности для образцов САВ, модифицированных ПАВ, по сравнению с константой капиллярности для контрольного образца (рис. 3).

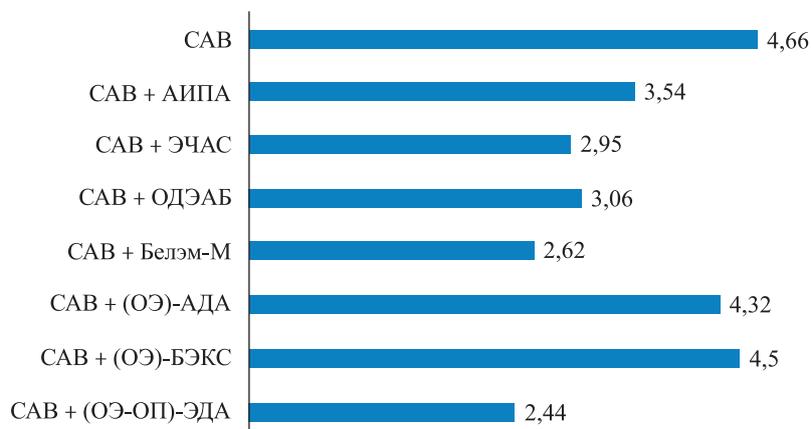


Рис. 3. Константы капиллярности для образцов САВ, $c \cdot 10^{-8}, \text{cm}^5$
Fig. 3. Capillarity constants for RAS samples, $c \cdot 10^{-8}, \text{cm}^5$

Капилляры модифицированных САВ частично заполняются, их радиус и количество уменьшаются, что затрудняет продвижение *n*-гексана. Несмотря на сложности с выявлением однозначных зависимостей на рис. 3 и в табл. 3 из-за ограничений используемых методов, установлен наибольший модифицирующий эффект неионогенного ПАВ, а именно (ОЭ-ОП)-ЭДА, на капиллярные свойства образцов САВ, что соответствует самому высокому значению энергетической константы $C_{\text{ВЕТ}}$ и самым низким удельным характеристикам площади поверхности и объема пор образцов в ряду исследуемых поверхностно-активных модификаторов.

Заключение

В результате проведенных физико-химических исследований с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, тонкослойной хроматографии, элементного анализа и низкотемпературной адсорбции – десорбции азота изучены состав и структура САВ, а также текстурные свойства выделенной из битума в виде порошка смолисто-асфальтеновой составляющей нефтяной дисперсной системы. Для образцов САВ определены удельная поверхность, энергетическая константа $C_{\text{ВЕТ}}$, объем и средний диаметр пор. Установлено, что изотермы адсорбции – десорбции азота образцами САВ являются сложной комбинацией изотерм физической сорбции типов V и IV, присущих макромезопористым адсорбентам с очень низким значением удельной поверхности и малой энергетической константой $C_{\text{ВЕТ}}$, которые свидетельствуют о гидрофобном характере поверхности САВ. Обнаружен наибольший модифицирующий эффект неионогенного ПАВ, такого как (ОЭ-ОП)-ЭДА, на гидрофобность поверхности и дисперсность ассоциатов САВ, что подтверждено результатами оценки текстурных свойств выделенной из битума смолисто-асфальтеновой фазы методами низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и смачивания поверхности *n*-гексаном.

Библиографические ссылки

1. Ткачев СМ, Кульпо ММ, Суховило НП, Худович ИМ, Иванов ИС. *Нефтяные остатки, битумы и битумсодержащие материалы*. Минск: [б. и.]; 2007. 394 с.
2. Сафиева РЗ. *Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти*. Кошелев ВН, редактор. Москва: Химия; 1998. 448 с.
3. Поконова ЮВ, Гайле АА, Спиркин ВГ, Чертков ЯБ, Фахрутдинов РЗ, Сафиева РЗ и др. *Химия нефти*. Сюняев ЗИ, редактор. Ленинград: Химия; 1984. 360 с.
4. Поконова ЮВ. Влияние смолисто-асфальтеновых соединений нефти на свойства углеродных адсорбентов. *Химия твердого топлива*. 2006;6:71–74. EDN: HVSRND.
5. Поконова ЮВ. Углеродные адсорбенты на основе полуккокса из нефтяного асфальтита. *Химия и технология топлив и масел*. 2007;5:43–45. EDN: JGVRYV.
6. Поконова ЮВ. Углеродные адсорбенты со смолисто-асфальтеновыми веществами. *Химия и технология топлив и масел*. 2006;4:55–56. EDN: HUYVTD.
7. Кугатов ПВ, Баширов ИИ, Жирнов БС. Адсорбционное исследование микропористости карбонизованных саже-пексовых гранул. *Коллоидный журнал*. 2015;77(4):464–468. DOI: 10.7868/S0023291215040096.
8. da Silva Ramos AC, Naraguchi L, Notrispe FR, Loh W, Mohamed RS. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2001;32(2–4):201–216. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00162-0.

9. Acevedo S, Ranaudo MA, Escobar G, Gutiérrez L, Ortega P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. *Fuel*. 1995;74(4):595–598. DOI: 10.1016/0016-2361(95)98363-J.
10. Acevedo S, Ranaudo MA, García C, Castillo J, Fernández A, Caetano M, et al. Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000;166(1–3):145–152. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00502-6.
11. Pradilla D, Simon S, Sjöblom J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers. Part 1, Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015;466:45–56. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.051.
12. Rosen MJ. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd edition. Hoboken: Wiley-Interscience; 2004. XIII, 444 p. DOI: 10.1002/0471670561.
13. Morrison ID, Ross S. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams*. New York: Wiley-Interscience; 2002. XXVII, 616 p.
14. Главати ОЛ. *Физикохимия диспергирующих присадок к маслам*. Скляр ВТ, редактор. Киев: Наукова думка; 1989. 184 с.
15. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9–10):1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
16. Яковец НВ, Опанасенко ОН, Крутько НП, Соловьев ВГ, Старостина ОИ. Влияние структуры нефтяных битумов на физико-химические свойства смолисто-асфальтеновых веществ. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2012;3:30–33. EDN: WYJPMH.
17. Яковец НВ, Крутько НП. Хроматографические и сорбционные исследования дисперсных систем нефтяного происхождения. *Вестник технологического университета*. 2022;25(2):50–55. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_2_50.

References

1. Tkachev SM, Kul'po MM, Sukhovilo NP, Khudovich IM, Ivanov IS. *Neftyanye ostatki, bitумы i bitumsoderzhashchie materialy* [Oil residues, bitumen and bitumen-containing materials]. Minsk: [s. n.]; 2007. 394 p. Russian.
2. Safieva RZ. *Fizikokhimiya nefiti. Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii pererabotki nefiti* [Physicochemistry of oil. Physicochemical foundations of oil refining technology]. Koshelev VN, editor. Moscow: Khimiya; 1998. 448 p. Russian.
3. Pokonova YuV, Gaile AA, Spirkin VG, Chertkov YaB, Fakhrutdinov RZ, Safieva RZ, et al. *Khimiya nefiti* [Oil chemistry]. Syunyaev ZI, editor. Leningrad: Khimiya; 1984. 360 p. Russian.
4. Pokonova YuV. [Influence of resinous-asphaltene compounds of oil on the properties of carbon adsorbents]. *Khimiya tverdogo topliva*. 2006;6:71–74. Russian. EDN: HVSERN.
5. Pokonova YuV. [Carbon adsorbents made from petroleum asphaltite semicoke]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 2007;5:43–45. Russian. EDN: JGVRYV.
6. Pokonova YuV. [Carbon adsorbents with resins and asphaltenes]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 2006;4:55–56. Russian. EDN: HUYVTD.
7. Kugatov PV, Bashirov II, Zhirnov BS. [Adsorption studies of microporosity of carbonised carbon black – pitch granules]. *Kolloidnyi zhurnal*. 2015;77(4):464–468. Russian. DOI: 10.7868/S0023291215040096.
8. da Silva Ramos AC, Naraguchi L, Notrispe FR, Loh W, Mohamed RS. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2001;32(2–4):201–216. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00162-0.
9. Acevedo S, Ranaudo MA, Escobar G, Gutiérrez L, Ortega P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. *Fuel*. 1995;74(4):595–598. DOI: 10.1016/0016-2361(95)98363-J.
10. Acevedo S, Ranaudo MA, García C, Castillo J, Fernández A, Caetano M, et al. Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000;166(1–3):145–152. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00502-6.
11. Pradilla D, Simon S, Sjöblom J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers. Part 1, Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015;466:45–56. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.051.
12. Rosen MJ. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd edition. Hoboken: Wiley-Interscience; 2004. XIII, 444 p. DOI: 10.1002/0471670561.
13. Morrison ID, Ross S. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams*. New York: Wiley-Interscience; 2002. XXVII, 616 p.
14. Glavati OL. *Fizikokhimiya dispergiruyushchikh prisadok k maslam* [Physicochemistry of dispersant additives for oils]. Sklyar VT, editor. Kyiv: Naukova dumka; 1989. 184 p. Russian.
15. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9–10):1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
16. Yakavets NV, Opanasenko ON, Krut'ko NP, Solov'ev VG, Starostina OI. The effect of oil bitumen structure on physicochemical properties of resin-asphaltene substances. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2012;3:30–33. Russian. EDN: WYJPMH.
17. Yakavets NV, Krut'ko NP. Chromatographic and sorption studies of dispersed systems of petroleum origin. *Herald of Technological University*. 2022;25(2):50–55. Russian. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_2_50.

Получена 14.03.2024 / исправлена 15.04.2024 / принята 15.04.2024.
Received 14.03.2024 / revised 15.04.2024 / accepted 15.04.2024.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ СТИРОЛЬНОГО ТИПА ПО МЕХАНИЗМУ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Г. К. БЕЛОУСОВ¹⁾, Д. С. ВОРОБЬЕВ¹⁾, А. А. ВАЙТУСЕНОК¹⁾, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

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

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Разработана иницирующая система для RAFT-полимеризации карбазолсодержащих мономеров стирольного типа в широком диапазоне молекулярных масс (3000–36 000 г/моль). Предложенный подход позволил получить карбазолсодержащие полимеры со среднечисловой молекулярной массой до 20 000 г/моль в контролируемом режиме (степень полидисперсности <1,5). Установлены закономерности влияния донорных заместителей в карбазоле, а также расположения карбазольной группы в стироле на активность мономера в процессах радикальной полимеризации. Экспериментальные данные показали хорошую сходимость с теоретическими представлениями и расчетными моделями. Полученные полимеры характеризуются большими значениями энергии высшей занятой молекулярной орбитали (до –5,25 эВ), что делает их перспективными материалами для использования в светодиодной промышленности.

Ключевые слова: радикальная полимеризация; карбазолсодержащие полимеры; RAFT; органические светодиоды.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (задание 2.1.01.03, № гос. регистрации 20210512).

Образец цитирования:

Белюсов Г.К., Воробьев Д.С., Вайтусенок А.А., Костюк С.В. Полимеризация карбазолсодержащих мономеров стирольного типа по механизму обратимой передачи цепи. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024; 2:26–35.
EDN: ITLMCI

For citation:

Belousov GK, Varabyou DS, Vaitusionak AA, Kostjuk SV. Polymerisation of carbazole-containing styrene-type monomers via RAFT mechanism. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:26–35. Russian.
EDN: ITLMCI

Авторы:

Георгий Константинович Белоусов – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Даниил Сергеевич Воробьев – стажер младшего научного сотрудника лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Алексей Александрович Вайтусенок – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹⁾, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета²⁾.

Authors:

George K. Belousov, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

george.vusau@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7886-8227>

Daniil S. Varabyou, probationer of junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

vorobyevjack@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0002-4652-4873>

Aliaksei A. Vaitusionak, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

vaitusionak@bsu.by

<https://orcid.org/0009-0004-0337-5438>

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and head of the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

POLYMERISATION
OF CARBAZOLE-CONTAINING STYRENE-TYPE
MONOMERS VIA RAFT MECHANISMG. K. BELOUSOV^a, D. S. VARABYOU^a, A. A. VAITUSIONAK^a, S. V. KOSTJUK^{a, b}^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: G. K. Belousov (george.vusau@gmail.com)

Abstract. An initiating system for the RAFT polymerisation of carbazole-containing styrene-type monomers in a wide range of molecular weights (3000–36 000 g/mol) has been developed. The proposed approach allowed to obtain carbazole-containing polymers with number average molecular weight up to 20 000 g/mol in a controlled fashion (degree of polydispersity <1.5). The relationship between the nature of donor substituents in carbazole, as well as the location of the carbazole moiety in the styrene and the activity of the corresponding monomer in radical polymerisation was studied. Experimental data gave good agreement with theoretical concepts and calculation models. The resulting polymers were characterised by high energy values of the highest occupied molecular orbital (up to -5.25 eV), which makes them promising materials for application in the LED industry.

Keywords: radical polymerisation; carbazole-containing polymers; RAFT; organic LEDs.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (assignment 2.1.01.03, state registration No. 20210512).

Введение

На сегодняшний день карбазолсодержащие полимеры представляют большой интерес в разных направлениях науки и техники, что обусловлено рядом их отличительных свойств, таких как высокая (для соединений органической природы) электро- и фотопроводимость, а также интенсивная флуоресценция в ближнем ультрафиолетовом диапазоне [1; 2]. Полимеры, содержащие в своей структуре карбазол (как в виде боковой группы [3–14], так и в составе основной цепи [15–18]), активно используются в качестве фоторефракционных материалов [19; 20], при производстве солнечных батарей [21; 22] и т. д. Однако главной областью применения данных соединений в настоящее время является светодиодная промышленность. Здесь карбазолсодержащие полимеры используются в роли матриц для эмиссионных слоев полимерных светодиодов, выполняя очень важную функцию по уменьшению доли молекул эмиттера в целях предотвращения концентрационного гашения флуоресценции, которое снижает эффективность и яркость светодиодов [23–25].

Наиболее распространенным карбазолсодержащим полимером, применяемым в качестве матрицы высокоэффективных светодиодов с красным и зеленым свечением, является поли(9-винилкарбазол) [26; 27]. Однако данный материал обладает рядом недостатков, в частности низкой энергией триплетного состояния, склонностью к образованию эксимеров, что стимулирует исследователей на поиск новых карбазолсодержащих полимеров для создания высокоэффективных светодиодов (в том числе с синим свечением), а также на разработку каталитических систем для получения таких материалов [28; 29].

В последнее десятилетие интенсивно проводятся исследования по синтезу новых карбазолсодержащих полимеров с хорошей термической и морфологической стабильностью на основе карбазолсодержащих производных стирола [8; 30]. Однако большинство разработанных на данный момент каталитических систем обеспечивают синтез полимеров с неконтролируемой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением, что во многих случаях не позволяет получать материалы с необходимыми фотофизическими и механическими свойствами [7–9].

Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации (RAFT) является относительно простой в использовании и дает возможность контролируемо синтезировать широкий ряд полимеров различного типа [31; 32]. Кроме того, данный метод позволяет избежать загрязнения получаемого высокомолекулярного соединения переходными металлами (в отличие от радикальной полимеризации с переносом атома) [31].

В связи с вышеизложенным целью настоящей статьи является разработка иницирующей системы для проведения радикальной полимеризации карбазолсодержащих мономеров стирольного типа в контролируемом режиме по механизму RAFT, а также интерпретация полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов.

Материалы и методы исследования

Аргон очищали с помощью прибора типа ПГ, предназначенного для тонкой очистки инертных газов от различных примесей и содержащего колонки с активированной окисью алюминия марки А-1, никель-хромовым катализатором марки ТХ МБД № 1641 С-54, синтетическими цеолитами марок NaA и NaX.

Реактивы. 2-(Додецилтиокарбонаттиоил)-2-метилпропионовую кислоту (ДМП) синтезировали в соответствии с опубликованной методикой [33]. Циклогексанон квалификации «х. ч.» (АО «Экос-1», Россия) сушили над CaH_2 , а затем перегоняли над свежей порцией CaH_2 при пониженном давлении (2,7 кПа). Для высаживания и переосаждения полимеров использовали растворители (этанол, метанол, хлороформ) квалификации «х. ч.». Синтез карбазолсодержащих мономеров стирольного типа (М1 – М3) осуществляли в соответствии с опубликованными методиками на основе кросс-сочетания по Бухвальду – Хартвигу, катализируемого комплексами Pd^0 [30; 34].

RAFT-полимеризация. Полимеризацию карбазолсодержащих мономеров проводили в атмосфере сухого аргона в реакторе Шленка. Все жидкие реактивы вносили в реактор с помощью дозатора в непрерывном токе аргона. В типичном процессе полимеризации к раствору, содержащему 0,3 ммоль мономера и 60,7 мкл циклогексанона, последовательно добавляли 91,1 мкл раствора ДМП в циклогексаноне (0,05 моль/л) и 151,8 мкл раствора азобисизобутиронитрила (АИБН) в циклогексаноне (0,01 моль/л) (концентрация данных растворов варьировалась в зависимости от необходимого соотношения мономера и инициатора ($[M]_0/[I]_0$): 0,05 и 0,01 моль/л соответственно для $[M]_0/[I]_0 = 40, 20,0$ и $4,0$ ммоль/л для $[M]_0/[I]_0 = 100, 4,0$ и $0,8$ ммоль/л для $[M]_0/[I]_0 = 500$). После трех циклов заморозки в жидком азоте – откачки газа – оттаивания с заполнением аргоном полимеризацию запускали, опуская реактор в заранее нагретую до 70°C масляную баню, оснащенную термостатом. В отведенное время отбирали аликвоты объемом ~ 75 мкл и высаждали их в избыток этанола. Выпавший в осадок полимер отделяли от раствора с помощью центрифугирования и декантации, после чего сушили его в вакууме (270 Па) при температуре 50°C . Перед анализом полимеры дважды переосаждали из 1 мл CHCl_3 в 10 мл метанола. Конверсию полимера устанавливали гравиметрически.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (D) синтезированных полимеров определяли методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе Ultimate-3000 (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), который был снабжен предколонкой PLgel Guard (*Agilent Technologies*, США) размером $7,5 \times 50$ мм с номинальным размером частиц 5 мкм и колонкой PLgel MIXED-C (*Agilent Technologies*) размером $7,5 \times 300$ мм с номинальным размером частиц 5 мкм, термостатированными при температуре 30°C , и двумя детекторами – дифференциальным рефрактометром и детектором на основе диодной матрицы. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран со скоростью элюирования 1 мл/мин при температуре 30°C . Молекулярно-массовые характеристики (M_n и D) полимеров рассчитывали в программе *Chromeleon* (версия 7.0; *Thermo Scientific Dionex*) по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов с $D \leq 1,05$. Спектры ЯМР ^1H полимеров регистрировали из их растворов в CDCl_3 при температуре 25°C на приборе Bruker AC-500 (Германия) с частотой 500 МГц, калиброванном по тетраметилсилану и остаткам сигнала растворителя.

Циклическую вольтамперометрию проводили с помощью потенциостата – гальваностата $\mu\text{Autolab}$ type III (*Metrohm Autolab*, Нидерланды). В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из стекловидного углеродного рабочего электрода, Ag/Ag^+ сравнительного электрода и платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода. Измерение проводили в сухом 0,1 моль/л растворе $\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ в дихлорметане (соль служит дополнительным электролитом) в атмосфере аргона со скоростью скана 50 мВ/с. Измерения калибровали относительно ферроценевой окислительно-восстановительной системы (Fc/Fc^+), выступавшей внешним стандартом.

Результаты и их обсуждение

Радикальная полимеризация трех исследуемых карбазолсодержащих мономеров проводилась с использованием ДМП в качестве агента передачи цепи и АИБН в качестве инициатора (рис. 1).

Для доказательства протекания контролируемой радикальной полимеризации мономеров М1 – М3 процесс проводили при разных соотношениях $[M]_0/[I]_0$ (40, 100 и 500). Как видно из рис. 2, графики кинетических зависимостей первого порядка являются линейными для трех мономеров и проходят через начало координат, что свидетельствует о постоянной концентрации активных центров роста во время всего процесса полимеризации. Константы скорости роста цепи, рассчитанные как тангенс угла наклона соответствующих зависимостей первого порядка, для радикальной полимеризации мономеров М1 – М3 при разных соотношениях $[M]_0/[I]_0$ приведены в табл. 1.

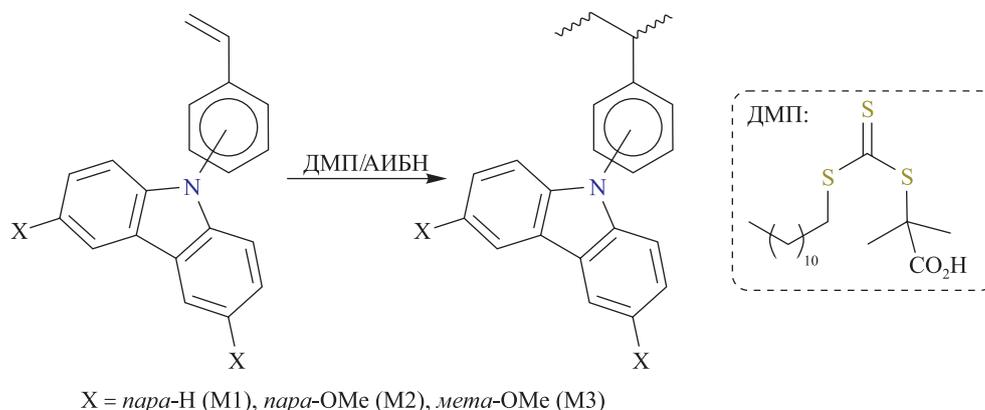


Рис. 1. Схема RAFT-полимеризации карбазолсодержащих мономеров стирольного типа M1 – M3 на иницирующей системе ДМП/АИБН

Fig. 1. The scheme of RAFT polymerisation of carbazole-containing styrene-type monomers M1 – M3 using DMP/AIBN initiating system

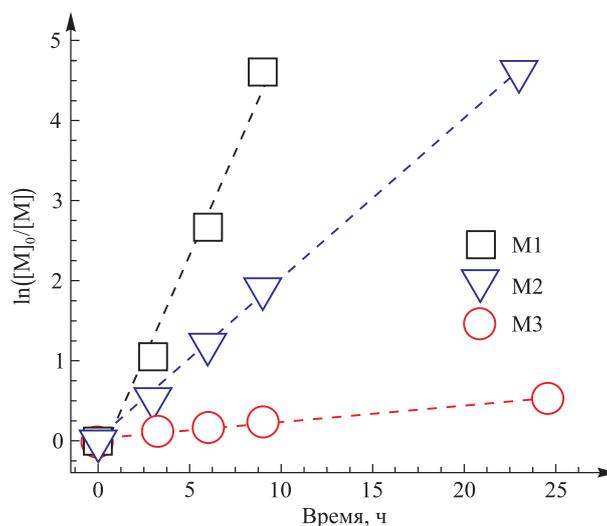


Рис. 2. Графики кинетических зависимостей первого порядка для RAFT-полимеризации мономеров M1 – M3 на иницирующей системе ДМП/АИБН при температуре 70 °С в циклогексаноне при соотношении $[M]_0/[I]_0 = 40$

Fig. 2. Graphs of first-order kinetic dependencies for RAFT polymerisation of monomers M1 – M3 using DMP/AIBN initiating system at a temperature of 70 °C in cyclohexanone at the ratio $[M]_0/[I]_0 = 40$

Таблица 1

Константы скорости роста цепи, k_p , для RAFT-полимеризации мономеров M1 – M3 при различных соотношениях $[M]_0/[I]_0$

Table 1

Rate constants, k_p , for propagation of RAFT polymerisation of monomers M1 – M3 at different $[M]_0/[I]_0$ ratios

Мономер	$k_p, \text{ч}^{-1}$		
	$[M]_0/[I]_0 = 40$	$[M]_0/[I]_0 = 100$	$[M]_0/[I]_0 = 500$
M1	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$8,78 \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$
M2	$5,14 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$
M3	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$9,50 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Условия полимеризации: $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; растворитель – циклогексанон; $[ДМП]_0/[АИБН]_0 = 3$; $[M]_0 = 1$ моль/л; $[I]_0 = [ДМП]_0 + 2[АИБН]_0$.

Как видно из табл. 1, для каждого мономера скорость полимеризации падает с ростом соотношений $[M]_0/[I]_0$, что связано с уменьшением концентрации активных центров в системе. Для сравнения способности мономеров М1 – М3 к полимеризации в исследованной системе рассмотрим скорости их полимеризации при одинаковых соотношениях $[M]_0/[I]_0$. Так, для всех изученных соотношений $[M]_0/[I]_0$ четко прослеживается, что активность мономеров уменьшается в ряду $M2 > M1 > M3$. Данное наблюдение может быть объяснено с точки зрения термодинамической стабильности радикалов, соответствующих карбазолсодержащим мономерам. Наличие в структуре мономера М2 двух метоксильных групп позволяет делокализовать спиновую плотность в соответствующем радикале лучше, чем для мономера М1, делая такой радикал более стабильным. В случае с мономером М3 3,6-диметоксикарбазольная группа находится в *мета*-положении стирола, отчего стабилизация соответствующего радикала через мезомерный эффект 3,6-диметоксикарбазольной группы делается невозможной. Таким образом, имеем снижение стабильности соответствующих радикалов (рис. 3, P_n и P_m) в ряду $M2 > M1 > M3$, что влияет на скорость их образования на стадии фрагментации из «спящего» макрорадикала в ходе RAFT-полимеризации: в соответствии с принципом Белла – Эванса – Поляни [35; 36] скорость данного процесса увеличивается вместе с термодинамической стабильностью продуктов реакции (в нашем случае радикалов роста (P_n и P_m)). Как известно из литературных источников [37], стадия фрагментации является лимитирующей для всей RAFT-полимеризации, т. е. определяет скорость процесса в целом, что и отражено в данных, полученных в настоящем исследовании.

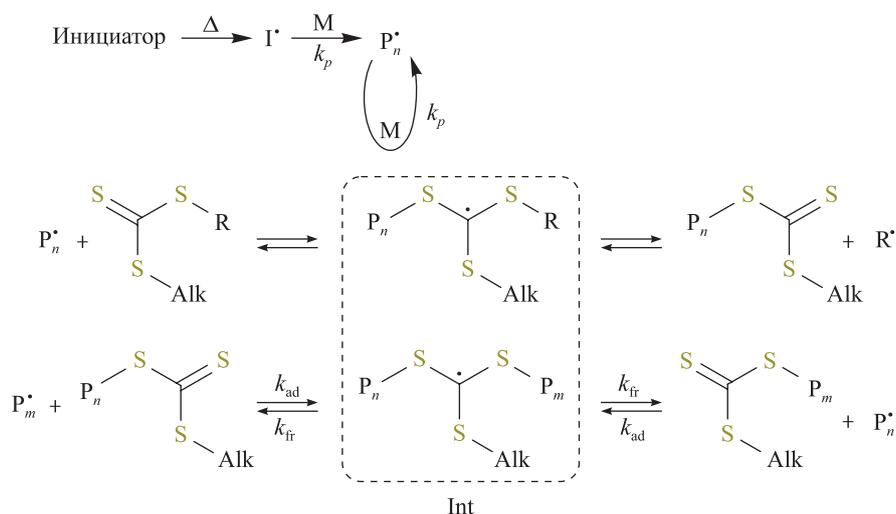


Рис. 3. Механизм RAFT-полимеризации
 (I^* – радикал; М – мономер; P_n^* , P_m^* – растущие полимерные цепи;
 Int – интермедиат («спящий» макрорадикал);
 Alk – инактивный алкильный фрагмент;
 k_{ad} – константа присоединения; k_{fr} – константа фрагментации)

Fig. 3. RAFT polymerisation mechanism
 (I^* – radical; М – monomer; P_n^* , P_m^* – growing polymer chains;
 Int – intermediate (dormant macroradical);
 Alk – inactive alkyl group;
 k_{ad} – addition constant; k_{fr} – fragmentation constant)

Для обоснования вышеизложенного утверждения была проведена серия квантово-химических расчетов. Так, с использованием уровня теории 6-31G(d,p)/uB3LYP смоделированы концевые фрагменты растущих цепей для каждого из полимеров (П1 – П3) в целях анализа делокализации спиновой плотности на концевых мономерных звеньях (рис. 4). Полученные в результате расчета данные подтвердили наше предположение: спиновая плотность на центре роста увеличивается в ряду $П2 < П1 < П3$, что свидетельствует об ухудшении делокализации радикала в этом ряду и, как следствие, уменьшении стабильности макрорадикалов, это и приводит к замедлению полимеризации.

Помимо термодинамического фактора, сильное снижение скорости полимеризации при переходе к мономеру М3 может быть объяснено кинетическим фактором: наличие такого объемного заместителя, как диметоксикарбазол, в *мета*-положении стирола значительно затрудняет доступ к центру роста, что и обуславливает меньшую активность мономера М3 в процессе гомополимеризации.

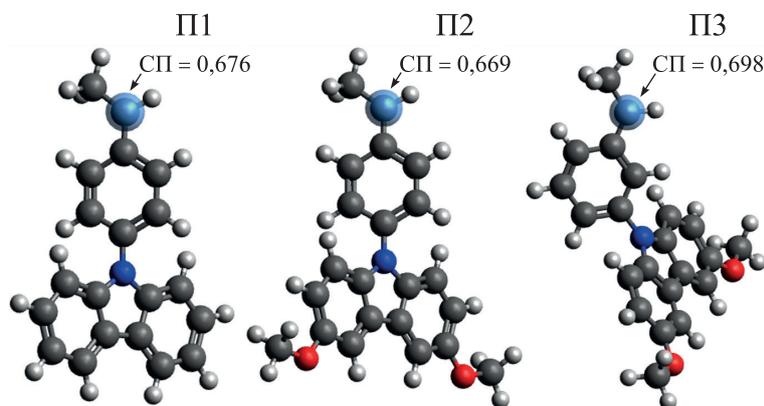


Рис. 4. Структуры концевых звеньев растущих цепей полимеров П1 – П3, оптимизированных с использованием уровня теории 6-31G(d,p)/uB3LYP (СП – спиновая плотность (NBO) на центре роста)

Fig. 4. Structures of growing polymer chain (П1 – П3) ending units, optimised by 6-31G(d,p)/uB3LYP theory level (СП – spin density (NBO) on growth centre)

Далее были изучены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Во всех опытах M_n (ГПХ) изменялась симбатно теоретической M_n : росла с увеличением конверсии мономера и с увеличением соотношения $[M]_0/[I]_0$. Значение M_n (ГПХ) полимеров П1 – П3 растет прямо пропорционально конверсии мономеров в опытах с соотношением $[M]_0/[I]_0 = 40$, что свидетельствует об отсутствии процессов передачи цепи в данных экспериментах (табл. 2, рис. 5). Наблюдаемое отклонение значений M_n (ГПХ) от теоретической прямой, рассчитанной из предположения, что эффективность инициирования равна 100 %, связано с разницей в гидродинамических объемах исследуемых полимеров и полистирола, который использовался в качестве стандартов для ГПХ [30]. Полученные полимеры (M_n (ГПХ) ≤ 8000 г/моль) обладали низкой полидисперсностью ($D < 1,4$), что свидетельствует о протекании контролируемой радикальной полимеризации мономеров М1 – М3 на данной иницирующей системе. Однако увеличение соотношения $[M]_0/[I]_0$ приводит к снижению степени контроля. Так, при $[M]_0/[I]_0 = 100$ для мономеров М1 и М2, содержащих карбазольный заместитель в *para*-положении, линейность зависимости M_n (ГПХ) – конверсия мономера сохраняется ($D < 1,5$, M_n (ГПХ) $\leq 20\,000$ г/моль), тогда как для мономера М3 наблюдается загибающаяся зависимость, а также увеличение полидисперсности ($D = 1,9$ через 48 ч), указывающие на протекание процессов передачи цепи. Переход к $[M]_0/[I]_0 = 500$ приводит к отклонению от линейности зависимости M_n (ГПХ) – конверсия мономера уже для всех мономеров (М1 – М3), в то время как полидисперсность синтезируемых полимеров (M_n (ГПХ) $\leq 36\,000$ г/моль) принимает значения от 1,6 до 2,3.

Таблица 2

**Молекулярно-массовые характеристики
RAFT-полимеризации мономеров М1 – М3**

Table 2

**Molecular weight characteristics
of RAFT polymerisation of monomers М1 – М3**

Мономер	$[M]_0/[I]_0 = 40$		$[M]_0/[I]_0 = 100$		$[M]_0/[I]_0 = 500$	
	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>
М1	+	<1,3	+	<1,5	–	≤1,9
М2	+	≤1,3	+	<1,5	–	≤2,2
М3	+	<1,4	–	≤1,9	–	≤2,3

Примечания: 1. Условия полимеризации: $T = 70$ °С; растворитель – циклогексанон; $[DMPI]_0/[AIBN]_0 = 3$; $[M]_0 = 1$ моль/л; $[I]_0 = [DMPI]_0 + 2[AIBN]_0$. 2. Символ *L* – линейность зависимости M_n (ГПХ) – конверсия мономера; знак «плюс» обозначает наличие линейности в данном процессе полимеризации, знак «минус» – ее отсутствие.

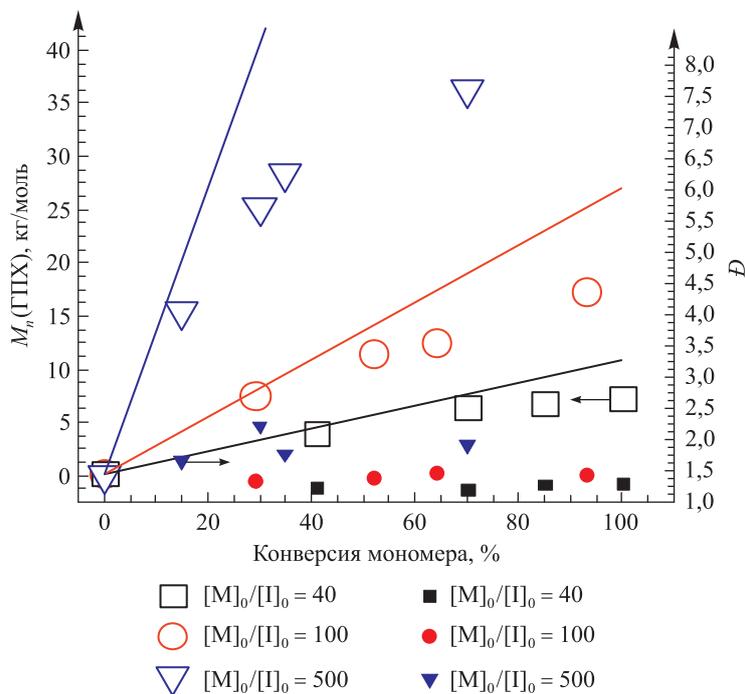


Рис. 5. Графики зависимости M_n (ГПХ) и \bar{D} от конверсии мономера для RAFT-полимеризации мономера M1 на иницирующей системе ДМП/АИБН при температуре 70 °С в циклогексаноне при различных соотношениях $[M]_0/[I]_0$.

Условия полимеризации: $[M]_0 = 1$ моль/л; $[ДМП]_0/[АИБН]_0 = 3$; $[I]_0 = [ДМП]_0 + 2[АИБН]_0$. Прямые линии соответствуют теоретической M_n

Fig. 5. Graphs of M_n (SEC) and \bar{D} on monomer conversion dependencies for RAFT polymerisation of monomer M1 using DMP/AIBN initiating system at a temperature of 70 °C in cyclohexanone at different $[M]_0/[I]_0$ ratios. Polymerisation conditions: $[M]_0 = 1$ mol/L; $[DMP]_0/[AIBN]_0 = 3$; $[I]_0 = [DMP]_0 + 2[AIBN]_0$. The straight lines correspond to the theoretical M_n

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что степень контроля над молекулярно-массовым распределением в изучаемых процессах (см. табл. 2) увеличивается вместе со стабильностью соответствующих макрорадикалов (см. рис. 4) в связи с уменьшением активности данных частиц в побочных процессах (в том числе реакциях необратимого обрыва и передачи цепи). Кроме того, отчетливо прослеживается тенденция к снижению степени контроля при росте соотношения $[M]_0/[I]_0$. Данное наблюдение может быть объяснено стерическими препятствиями, возникающими с увеличением количества звеньев в полимерной цепи и затрудняющими доступ молекул мономера к центру роста, что приводит к увеличению вероятности протекания побочных процессов по макрорадикалу.

Далее структуры синтезированных полимеров П1 – П3 были исследованы методом спектроскопии ЯМР 1H (рис. 6). Спектры этих трех полимеров демонстрировали сигналы, соответствующие карбазольным группам, в диапазоне 6,0–8,2 м. д. Среди них сигналы для полимеров П2 и П3 (h' , i' , k' , h'' , i'' , k'') сдвинуты в сильное поле на ~0,5 м. д. относительно аналогичных сигналов для полимера П1 (h , i , j , k), что связано с донорным эффектом метоксильных групп, присутствующих в структурах полимеров П2 и П3. Сигналы протонов метоксильных групп для этих полимеров (j' , j'') находятся в интервале 3,5–3,9 м. д. Сигналы при 2,0–2,5 м. д. (e , e' , e'') и 1,5–2,0 м. д. (f , f' , f'') соответствуют метиновым и метиленовым протонам основной цепи. Для всех трех исследуемых полимеров сигналы метильных групп остатков инициатора (g , g' , g'') и агента передачи цепи (a , a' , a'') наблюдались при 0,8–0,9 м. д. Метиленовые протоны додецильной группы давали сигналы при 1,1–1,3 м. д. (b , b' , b''), а также 3,29 м. д. (d), в то время как сигналы c , c' , c'' , d' , d'' не могли быть обнаружены из-за того, что они перекрываются с сигналами протонов основной цепи или метоксильных групп.

Полученные полимеры также были проанализированы с помощью циклической вольтамперометрии в дихлорметане. В результате рассчитаны значения их энергии высшей занятой молекулярной орбитали: –5,53 эВ для полимера П1, –5,25 эВ для полимеров П2 и П3, что превышает (в особенности у полимеров П2 и П3) значение данного параметра у коммерческого поли(9-винилкарбазола) (–5,8 эВ) [27]. Данный факт делает полученные полимеры перспективными материалами для создания высокоэффективных органических светодиодов, так как приближает энергию слоя, изготавливаемого из такого материала, к энергии наиболее часто используемых слоев, проводящих дырки (–5,1 эВ) [38].

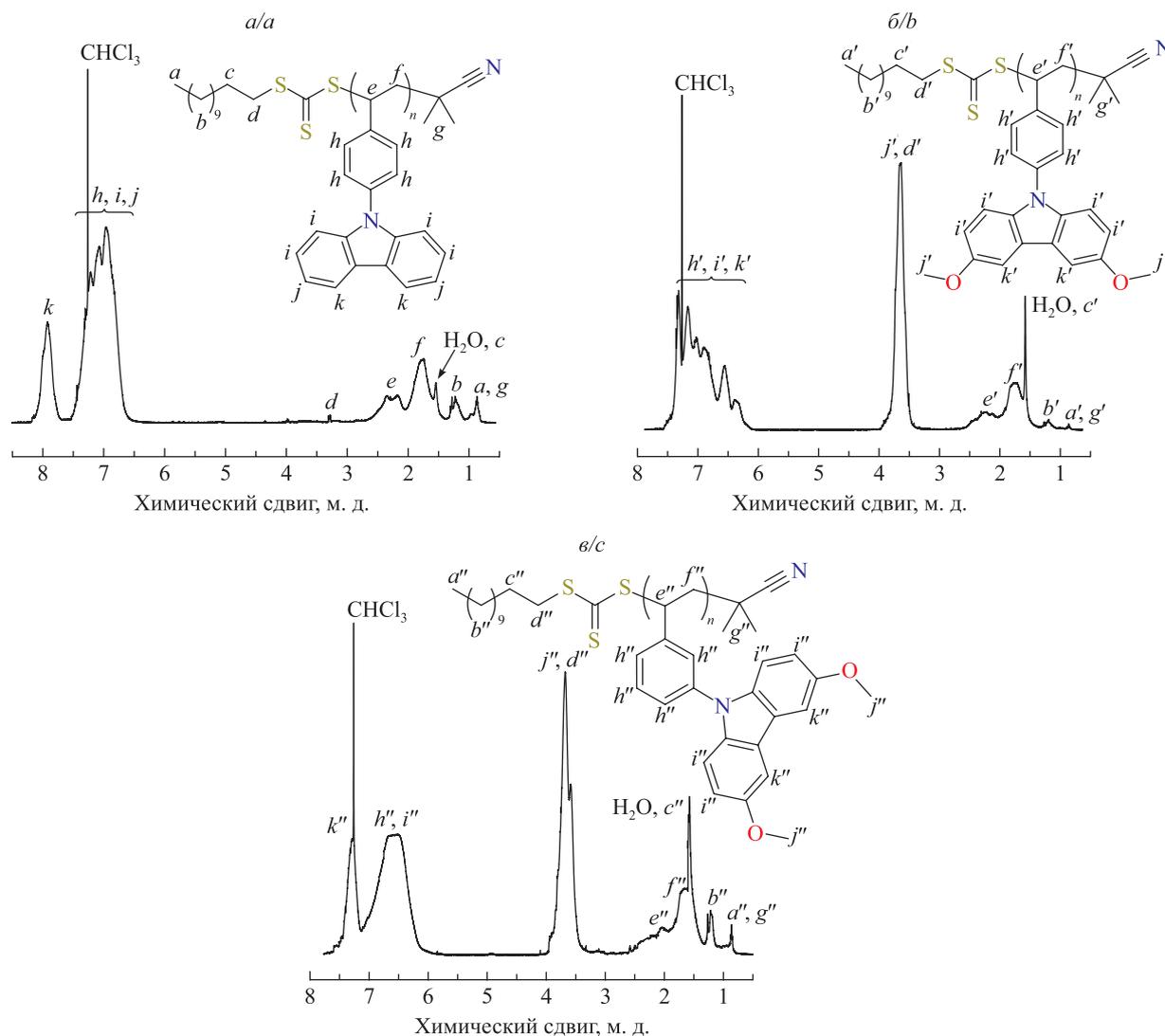


Рис. 6. Спектры ЯМР ^1H полимера П1 с $M_n(\text{ГПХ}) = 7200$ г/моль (а), полимера П2 с $M_n(\text{ГПХ}) = 8000$ г/моль (б), полимера П3 с $M_n(\text{ГПХ}) = 7200$ г/моль (в)
Fig. 6. NMR ^1H spectra of polymer П1 with $M_n(\text{SEC}) = 7200$ g/mol (a), polymer П2 with $M_n(\text{SEC}) = 8000$ g/mol (b), polymer П3 with $M_n(\text{SEC}) = 7200$ g/mol (c)

Заключение

Таким образом, был предложен метод контролируемой радикальной полимеризации карбазольных мономеров стирольного типа по механизму обратимой передачи цепи. Данный подход позволил получить серию карбазолсодержащих полимеров с $M_n(\text{ГПХ})$ 3000–20 000 г/моль в контролируемом режиме ($D < 1,5$), а также полимеры с $M_n(\text{ГПХ})$ до 36 000 г/моль с более широким молекулярно-массовым распределением ($D < 2,0$). Установлено, что структура исследуемых мономеров (а именно способность их функциональных групп стабилизировать спиновую плотность в соответствующих макрорадикалах) напрямую определяет скорость полимеризации и степень контроля над молекулярно-массовым распределением в процессах RAFT-полимеризации на иницирующей системе ДМП/АИБН. Полученные полимеры характеризуются большими значениями энергии высшей занятой молекулярной орбитали (до $-5,25$ эВ), что делает их перспективными материалами для создания матриц в эмиссионных слоях высокоэффективных органических светодиодов.

Библиографические ссылки / References

- Grazulevicius JV, Strohriegel P, Pielichowski J, Pielichowski K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2003;28(9):1297–1353. DOI: 10.1016/S0079-6700(03)00036-4.
- Hoegl H. On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants. *The Journal of Physical Chemistry*. 1965; 69(3):755–766. DOI: 10.1021/j100887a008.

3. Hua J, Chen D, Jing X, Xu L, Yu Y, Zhang Y. Preparation and photoconducting property of $C_{60}Cl_n$ -bonded poly(N-vinylcarbazole) with $C_{60}Cl_n/CuCl/Bpy$ catalyst system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;87(4):606–609. DOI: 10.1002/app.11320.
4. Mori H, Ookuma H, Nakano S, Endo T. Xanthate-mediated controlled radical polymerization of N-vinylcarbazole. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2006;207(12):1005–1017. DOI: 10.1002/macp.200600070.
5. Yan Y, Zhang W, Qiu Y, Zhang Z, Zhu J, Cheng Z, et al. Universal xanthate-mediated controlled free radical polymerizations of the «less activated» vinyl monomers. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2010;48(22):5206–5214. DOI: 10.1002/pola.24320.
6. Haridharan N, Dhamodharan R. Controlled polymerization of carbazole-based vinyl and methacrylate monomers at ambient temperature: a comparative study through ATRP, SET, and SET-RAFT polymerizations. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2011;49(4):1021–1032. DOI: 10.1002/pola.24518.
7. Lessard B, Ling EJY, Morin MST, Marić M. Nitroxide-mediated radical copolymerization of methyl methacrylate controlled with a minimal amount of 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2011;49(4):1033–1045. DOI: 10.1002/pola.24522.
8. Mao T, Gou Y, Wang J, Wang H. Synthesis and properties of well-defined carbazole-containing fluorescent star polymers of different arms. *e-Polymers*. 2017;17(1):15–22. DOI: 10.1515/epoly-2016-0076.
9. Lessard BH, Marić M. Water-soluble/dispersible carbazole-containing random and block copolymers by nitroxide-mediated radical polymerisation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2013;91(4):618–629. DOI: 10.1002/cjce.21676.
10. Lessard BH, Guillaenuef Y, Mathew M, Liang K, Clement J-L, Gimes D, et al. Understanding the controlled polymerization of methyl methacrylate with low concentrations of 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole comonomer by nitroxide-mediated polymerization: the pivotal role of reactivity ratios. *Macromolecules*. 2013;46(3):805–813. DOI: 10.1021/ma3023525.
11. Neugebauer D, Charasim D, Swinarew A, Stolarzewicz A, Krompiec M, Janeczek H, et al. Polymethacrylates with anthryl and carbazolyl groups prepared by atom transfer radical polymerization. *Polymer Journal*. 2011;43(5):448–454. DOI: 10.1038/pj.2011.10.
12. Turner SR, Pai DM. Synthesis and electronic transport properties of polymers and copolymers of β -N-carbazolyethyl vinyl ether. *Macromolecules*. 1979;12(1):1–4. DOI: 10.1021/ma60067a001.
13. Stanislovaityte E, Simokaitiene J, Raisys S, Al-Attar H, Grazulevicius JV, Monkman AP, et al. Carbazole based polymers as hosts for blue iridium emitters: synthesis, photophysics and high efficiency PLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1(48):8209–8221. DOI: 10.1039/C3TC31441C.
14. Stroehriegl P. Polymers with pendant carbazole groups. 1. Synthesis and characterization of some novel polysiloxanes. *Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications*. 1986;7(12):771–775. DOI: 10.1002/marc.1986.030071204.
15. Geissler U, Hallensleben ML, Rienecker A, Rohde N. Polyarylenes on the basis of alkylpyrrole and alkylcarbazole derivatives and their oligomeric model systems. *Polymers for Advanced Technologies*. 1997;8(2):87–92. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199702)8:2<87::AID-PAT614>3.0.CO;2-K.
16. Zhang Z-B, Fujiki M, Tang H-Z, Motonaga M, Torimitsu K. The first high molecular weight poly(N-alkyl-3,6-carbazole)s. *Macromolecules*. 2002;35(6):1988–1990. DOI: 10.1021/ma011911b.
17. Morin J-F, Boudreault P-L, Leclerc M. Blue-light-emitting conjugated polymers derived from 2,7-carbazoles. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002;23(17):1032–1036. DOI: 10.1002/marc.200290000.
18. Morin J-F, Leclerc M. 2,7-Carbazole-based conjugated polymers for blue, green, and red light emission. *Macromolecules*. 2002;35(22):8413–8417. DOI: 10.1021/ma020880x.
19. West DP, Rahn MD, Im C, Bäessler H. Hole transport through chromophores in a photorefractive polymer composite based on poly(N-vinylcarbazole). *Chemical Physics Letters*. 2000;326(5–6):407–412. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00849-6.
20. Lynn B, Blanche P-A, Peyghambarian N. Photorefractive polymers for holography. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*. 2013;52(3):193–231. DOI: 10.1002/polb.23412.
21. Li J, Grimsdale AC. Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(7):2399–2410. DOI: 10.1039/B915995A.
22. Morin J-F, Leclerc M, Adès D, Siove A. Polycarbazoles: 25 years of progress. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005;26(10):761–778. DOI: 10.1002/marc.200500096.
23. Bhuvana KP, Bensingh RJ, Kader MA, Nayak SK. Polymer light emitting diodes: materials, technology and device. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2018;57(17):1784–1800. DOI: 10.1080/03602559.2017.1422269.
24. Grimsdale AC, Chan KL, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chemical Reviews*. 2009;109(3):897–1091. DOI: 10.1021/cr000013v.
25. Dumur F. Carbazole-based polymers as hosts for solution-processed organic light-emitting diodes: simplicity, efficacy. *Organic Electronics*. 2015;25:345–361. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.07.007.
26. Tavasli M, Moore TN, Zheng Y, Bryce MR, Fox MA, Griffiths GC, et al. Colour tuning from green to red by substituent effects in phosphorescent *tris*-cyclometalated iridium(III) complexes of carbazole-based ligands: synthetic, photophysical, computational and high efficiency OLED studies. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(13):6419–6428. DOI: 10.1039/C2JM15049B.
27. Al-Attar HA, Griffiths GC, Moore TN, Tavasli M, Fox MA, Bryce MR, et al. Highly efficient, solution-processed, single-layer, electrophosphorescent diodes and the effect of molecular dipole moment. *Advanced Functional Materials*. 2011;21(12):2376–2382. DOI: 10.1002/adfm.201100324.
28. Luszczynska B, Dobruchowska E, Glowacki I, Ulanski J, Jaiser F, Yang X, et al. Poly(N-vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye: a deep blue light-emitting composite for light-emitting diode applications. *Journal of Applied Physics*. 2006;99(2):024505. DOI: 10.1063/1.2162268.
29. Yang XH, Jaiser F, Klinger S, Neher D. Blue polymer electrophosphorescent devices with different electron-transporting oxadiazoles. *Applied Physics Letters*. 2006;88(2):021107. DOI: 10.1063/1.2162693.
30. Vaitusionak AA, Vasilenko IV, Sych G, Kashina AV, Simokaitiene J, Grazulevicius JV, et al. Atom-transfer radical homo- and copolymerization of carbazole-substituted styrene and perfluorostyrene. *European Polymer Journal*. 2020;134:109843. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109843.
31. Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Living radical polymerization by the RAFT process – a third update. *Australian Journal of Chemistry*. 2012;65(8):985–1076. DOI: 10.1071/CH12295.

32. Hou Y, Jiang J, Li K, Zhang Y, Liu J. Grafting amphiphilic brushes onto halloysite nanotubes via a living RAFT polymerization and their Pickering emulsification behavior. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014;118(7):1962–1967. DOI: 10.1021/jp411610a.
33. Lai JT, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents. *Macromolecules*. 2002;35(18):6754–6756. DOI: 10.1021/ma020362m.
34. Belousov GK, Vaitusionak AA, Vasilenko IV, Ghasemi M, Andruleviciene V, Ivanchanka A, et al. Through-space charge-transfer thermally activated delayed fluorescence alternating donor – acceptor copolymers for nondoped solution-processable OLEDs. *Macromolecules*. 2023;56(7):2686–2699. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c02582.
35. Bell RP. The theory of reactions involving proton transfers. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1936;154(882):414–429. DOI: 10.1098/rspa.1936.0060.
36. Evans MG, Polanyi M. Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates. *Transactions of the Faraday Society*. 1936;32:1333–1360. DOI: 10.1039/TF9363201333.
37. Keddie DJ. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chemical Society Reviews*. 2014;43(2):496–505. DOI: 10.1039/c3cs60290g.
38. Ding J, Zhang B, Lü J, Xie Z, Wang L, Jing X, et al. Solution-processable carbazole-based conjugated dendritic hosts for power-efficient blue-electrophosphorescent devices. *Advanced Materials*. 2009;21(48):4983–4986. DOI: 10.1002/adma.200902328.

Получена 16.05.2024 / принята 04.06.2024.
Received 16.05.2024 / accepted 04.06.2024.

СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРГИДРИНОВ И ЭПОКСИДОВ

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Ю. М. ЮРКОВА²⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

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

²⁾Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Аннотация. Установлено, что удобным методом получения тетразолсодержащих эпоксидов является алкилирование NH-незамещенных тетразолов и 1-замещенных 5-меркаптотетразолов эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидринов. Показано, что реакция алкилирования с выходом более 90 % протекает как в присутствии оснований в качестве катализатора, так и в их отсутствие при использовании избыточного количества эпихлоргидрина. При этом более предпочтительным в плане образования побочных продуктов и, как следствие, очистки целевых соединений является проведение алкилирования эпихлоргидрином в отсутствие оснований в качестве катализатора. Тетразолилэпоксиды также могут быть получены путем двустадийного процесса, включающего стадии гидроксигбромирования тетразолсодержащих алкенов с образованием промежуточных бромгидринов и их последующего дегидробромирования.

Ключевые слова: производные тетразола; функционализация; хлоргидрины; эпоксиды; синтез.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (отдельный проект «Разработка эффективных методов синтеза перспективных для использования в составе энергоёмких конденсированных систем тетразолсодержащих эпоксидов», № гос. регистрации 20231505).

Образец цитирования:

Григорьев ЮВ, Юркова ЮМ, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Синтез тетразолсодержащих хлоргидринов и эпоксидов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:36–45.
EDN: QYAIIM

For citation:

Grigoriev YV, Yurkova YM, Grigorieva IM, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole-containing chlorohydrins and epoxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:36–45. Russian.
EDN: QYAIIM

Авторы:

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Юлия Михайловна Юркова – младший научный сотрудник отдела 4 «Трение, смазка и эксплуатационная стойкость материалов».

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

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

Authors:

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

Yulia M. Yurkova, junior researcher at the department 4 «Friction, lubrication and workability of materials».

yu.m.yurkova@gmail.com

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

inna.61@mail.ru

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

ivashkevicho@bsu.by

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

SYNTHESIS OF TETRAZOLE-CONTAINING
CHLOROHYDRINS AND EPOXIDESY. V. GRIGORIEV^a, Y. M. YURKOVA^b, I. M. GRIGORIEVA^a, O. A. IVASHKEVICH^a^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^bV. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
32a Kirava Street, Gomel 246050, Belarus

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

Abstract. The alkylation of NH-unsubstituted tetrazoles and 1-substituted 5-mercaptotetrazoles with epichlorohydrine followed by dehydrochlorination of the resulting chlorohydrins was found to be a convenient method for the preparation of tetrazole-containing epoxides. Alkylation reaction was shown to proceed with a yield more than 90 %, both in the presence of bases as a catalyst and without the catalytic action of bases using excess of epichlorohydrine. Alkylation with epichlorohydrine in the absence of bases as a catalyst is more preferable in terms of formation of by-products and, as a consequence, purification of target compounds. Tetrazole epoxides can also be obtained by a two-step process involving hydroxybromination of tetrazole-containing alkenes to form intermediate bromohydrins and subsequent dehydrobromination of latter.

Keywords: tetrazole derivatives; functionalisation; chlorohydrins; epoxides; synthesis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project «Development of effective methods for the synthesis of tetrazole-containing epoxides promising for use in energy-intensive condensed systems», state registration No. 20231505).

Введение

В настоящее время синтетическая химия как тетразолов, так и эпоксидов активно развивается, что связано с перспективами практического использования этих органических соединений. Так, тетразолы привлекают внимание исследователей благодаря возможности их применения в медицине, сельском хозяйстве, различных отраслях техники. Уникальные свойства тетразольного цикла – термостабильность при высокой энергоёмкости и высоком содержании азота, своеобразные кислотно-основные, комплексообразующие, фотохимические, фармакологические и другие особенности – предопределяют большой интерес к производным тетразола как перспективным многоцелевым материалам [1–9]. Количество научных публикаций, посвященных синтезу и применению производных тетразола, в последние десятилетия устойчиво возрастает. Соединения, содержащие в своем составе эпоксидный фрагмент, являются мономерами для создания полимерных материалов, которые благодаря своим уникальным механическим свойствам, высокой адгезии ко многим основаниям, а также хорошей термической и химической стойкости интенсивно используются на практике (армированные волокнами материалы, клеи общего и специального назначения, высокоэффективные покрытия, герметики и др.). Не менее важные области применения эпоксидов – органический синтез и драг-дизайн [10–15]. Однако в доступной научной литературе сведения о химических соединениях, сочетающих в своей структуре тетразольный и эпоксидный циклы, ограничены лишь несколькими примерами [16–18]. В то же время тетразолсодержащие эпоксиды, включая полимеры на их основе, могут быть перспективны для практического использования, например, в качестве высокоэнергетических связующих, клеев, прекурсоров биологически активных соединений и др.

В продолжение наших исследований в области химии производных тетразола [19–27] настоящая статья посвящена разработке методов получения ранее неизвестных тетразолсодержащих хлоргидринов и эпоксидов.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 (США) при рабочих частотах 499,83 МГц (¹H) и 125,70 МГц (¹³C), в качестве растворителей использовали (CD₃)₂SO и (CD₃)₂CO. ИК-спектры записывали на фурье-ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Для синтетических целей применяли коммерчески доступные растворители и реагенты квалификации не ниже «ч.». Исходные тетразолы – тетразол (**1a**) [28], 5-*трет*-бутилтетразол (**1b**) [29], 5-(пирид-2-ил)тетразол (**1c**) [30], 5-(2-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол (**1d**) [31], 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол (**1e**) [32], 1-фенил-5-меркаптотетразол (**5**) [33], 1-аллил-5-меркаптотетразол (**7**) [33],

5-винил-2-метилтетразол (**11**) [34], 1-аллилтетразол (**13**) [35] – были синтезированы по известным методикам.

Алкилирование NH-незамещенных тетразолов (1с – 1е) эпихлоргидрином в присутствии оснований. К раствору 9,25 г (0,01 моль) эпихлоргидрина в 10 мл ацетона при перемешивании капельно добавляют раствор 0,01 моль NH-незамещенного тетразола (**1с – 1е**) и 1,11 г (0,011 моль) триэтиламина в 10 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и упаривают в вакууме. К остатку добавляют 5 мл H₂O и экстрагируют полученный раствор дихлорметаном (3 × 10 мл). Экстракт промывают водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Согласно данным спектроскопии ЯМР получают смеси соединений **2с – 2е**, **3с – 3е** и **4с – 4е** в виде бледно-желтых вязких жидкостей.

Смесь 1-хлор-3-(тетразол-2-ил)пропан-2-ола (2а) и 1-хлор-3-(тетразол-1-ил)пропан-2-ола (3а). Смесь 1,4 г (0,02 моль) тетразола (**1а**) и 8,0 г (0,086 моль) эпихлоргидрина перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании процесса избыток эпихлоргидрина отгоняют в вакууме при минимальной температуре. К остатку добавляют 50 мл тетрагидрофурана, перемешивают и фильтруют полученную смесь. После упаривания фильтрата в вакууме получают 2,6 г (81 %) смеси соединений **2а** и **3а** в виде бледно-желтой вязкой жидкости. По данным спектроскопии ЯМР, содержание в смеси 1-изомера составляет 60 %, 2-изомера – 40 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 3,68–3,83 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,29–4,31 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,47–4,52 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,62–4,93 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,98 (уш. с, 1H, OH, N²-изомер), 5,14 (уш. с, 1H, OH, N¹-изомер), 8,73 (с, H, CH_{Tz}, N²-изомер), 9,12 (с, 1H, CH_{Tz}, N¹-изомер). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 47,9, 48,1, 52,7, 57,5, 71,2, 71,3, 146,1, 154,8.

Смесь 1-((5-трет-бутил)тетразол-2-ил)-3-хлоропропан-2-ола (2б) и 1-((5-трет-бутил)тетразол-1-ил)-3-хлоропропан-2-ола (3б). Смесь 1,0 г (0,008 моль) 5-трет-бутилтетразола (**1б**) и 6,0 г (0,06 моль) эпихлоргидрина перемешивают при температуре 60 °С в течение 10 ч (до полного растворения 5-трет-бутилтетразола). По окончании процесса реакцию смесь упаривают в вакууме и получают 1,56 г (89 %) смеси соединений **2б** и **3б** в виде желтой вязкой жидкости. Содержание в смеси 1-изомера составляет 28 %, 2-изомера – 72 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 1,38 (с, 9H, *t*-Bu, N²-изомер), 1,50 (с, 9H, *t*-Bu, N¹-изомер), 3,69–3,89 (м, 2H, CH₂Cl, смесь изомеров), 4,44–4,49 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,54–4,60 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,68–4,82 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,94 (д, 1H, OH, N²-изомер), 5,02 (д, 1H, OH, N¹-изомер). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 30,6, 30,7, 30,8, 33,1, 48,3, 48,6, 53,5, 57,5, 71,4, 71,7, 163,5, 175,8.

Смесь 1-хлор-3-(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)пропан-2-ола (2с) и 1-хлор-3-(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)пропан-2-ола (3с). Смесь 7,4 г (0,08 моль) эпихлоргидрина и 0,735 г (0,005 моль) 5-(пиридин-2-ил)тетразола (**1с**) перемешивают при комнатной температуре до образования гомогенного раствора (около 48 ч). По окончании процесса к реакционной смеси добавляют 50 мл гексана, интенсивно перемешивают в течение 10 мин. Нижний слой отделяют и растворяют в 10 мл дихлорметана. Полученный раствор промывают водным раствором гидрокарбоната натрия, водой, сушат над сульфатом натрия, фильтруют и упаривают растворитель в вакууме. В итоге получают 0,91 г (75 %) смеси соединений **2с** и **3с** в виде желтой вязкой жидкости. Содержание в смеси 1-изомера составляет 40 %, 2-изомера – 60 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 3,75–3,84 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,43–4,49 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,57–4,63 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,90–5,01 (м, 1H, OH, смесь изомеров), 5,11–5,24 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 7,50–8,81 (м, 4H, Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 48,2, 48,5, 52,9, 58,0, 71,4, 71,8, 124,2, 126,3, 126,7, 127,6, 139,0, 140,0, 146,7, 148,9, 151,3, 151,9, 154,5, 166,5.

Смесь 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-2-ил)пропан-2-ола (2е) и 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-1-ил)пропан-2-ола (3е). Смесь 1,18 г (0,005 моль) 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразола (**1е**) и 8,0 г (0,086 моль) эпихлоргидрина перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании процесса реакцию смесь упаривают в вакууме. Остаток (вязкую желтую жидкость) растворяют в 50 мл дихлорметана. Полученный раствор промывают водой, 5 % водным раствором гидрокарбоната натрия, снова водой, сушат над сульфатом магния и упаривают в вакууме. В итоге получают 1,5 г (91 %) смеси соединений **2е** и **3е**. Содержание в смеси 1-изомера составляет 40 %, 2-изомера – 60 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 2,30 (с, 3H, CH₃, N²-изомер), 2,32 (с, 3H, CH₃, N¹-изомер), 3,48–3,74 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 3,89–3,91 (м, 1H, OH, смесь изомеров), 4,03–4,09 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,25–4,31 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,69–4,86 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 7,04–7,83 (м, 8H, арил). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 22,0, 22,1, 47,9, 48,0, 51,8, 57,2, 71,0, 71,3, 128,4, 129,1, 129,4, 130,4, 130,5, 130,8, 131,1, 131,9, 132,1, 132,5, 133,2, 133,4, 157,2, 167,0.

1-Хлор-3-((1-фенилтетразол-5-ил)тио)пропан-2-ол (6). Метод 1. К раствору 4,45 г (0,025 моль) 1-фенил-5-меркаптотетразола (**5**) и 3,54 г (0,035 моль) триэтиламина в 70 мл ацетона при перемешивании капельно добавляют 3,24 г (0,035 моль) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивают при

комнатной температуре в течение 5 ч. По окончании процесса реакцию смесь упаривают в вакууме при температуре не выше 50 °С. Остаток растворяют в 50 мл хлороформа, полученный раствор промывают 5 % водным раствором гидрокарбоната натрия, водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Получают 6,4 г (95 %) соединения **6** в виде бледно-желтой вязкой жидкости с характерным «серным» запахом.

Метод 2. К 5,0 г (0,054 моль) эпихлоргидрина при перемешивании и комнатной температуре порционно добавляют 1,78 г (0,01 моль) 1-фенил-5-меркаптотетразола (**5**). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и отгоняют избыток эпихлоргидрина в вакууме. К остатку добавляют 10 мл толуола и снова упаривают в вакууме. Получают 2,7 г (99,8 %) соединения **6** в виде бледно-желтой вязкой жидкости с характерным «серным» запахом. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 3,51–3,80 (м, 4H, $2 \cdot \text{CH}_2$), 4,24–4,30 (м, 1H, CH), 4,96 (д, 1H, OH), 7,64–7,70 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 38,9, 49,7, 71,3, 126,2, 131,8, 132,3, 135,7, 156,2.

1-((Аллилтетразол-5-ил)тио)-3-хлорпропан-2-ол (8). К 5,0 г (0,054 моль) эпихлоргидрина при перемешивании и комнатной температуре порционно добавляют 0,71 г (0,005 моль) 1-аллил-5-меркаптотетразола (**7**), не допуская превышения температуры 30 °С. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 7 ч и упаривают в вакууме при минимальной температуре. К остатку добавляют 5 мл толуола и снова упаривают в вакууме (для удаления остаточного эпихлоргидрина). Получают 1,036 г (88 %) соединения **8** в виде желтой вязкой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3,34–3,71 (м, 4H, $2 \cdot \text{CH}_2$), 3,98–4,04 (м, 1H, CH), 4,98 (д, 2H, CH_2), 5,10 (д, 1H, CH_2), 5,30 (д, 1H, CH_2), 5,75–5,82 (м, 1H, OH), 5,93–6,01 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37,1, 48,0, 49,1, 68,5, 119,3, 130,5, 153,8.

1-Аллил-5-((оксиран-2-илметил)тио)тетразол (9). К перемешиваемой смеси 1,0316 г (0,0044 моль) соединения **7** и 70 мл тетрагидрофурана при температуре 0 °С порционно добавляют 1,2 г (0,0214 моль) мелко растертого гидроксида калия. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. К остатку добавляют 50 мл дихлорметана, органический слой промывают насыщенным раствором хлорида натрия, сушат над сульфатом натрия и упаривают в вакууме. Получают 0,726 г (83 %) соединения **9** в виде бледно-желтой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,70–2,81 (м, 2H, CH_2), 3,31–3,34 (м, 1H, CH), 3,41–3,61 (м, 2H, CH_2), 5,02 (д, 2H, CH_2), 5,19 (д, 1H, CH_2), 5,34 (д, 1H, CH_2), 5,99–6,07 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37,2, 48,6, 51,1, 51,7, 120,9, 132,3, 155,2.

Смесь 2- и 1-(оксиран-2-метил)тетразолов (10а). К раствору 4,875 г (0,03 моль) смеси 1-хлор-3-(тетразол-2-ил)пропан-2-ола (**2а**) и 1-хлор-3-(тетразол-1-ил)пропан-2-ола (**3а**) в 200 мл тетрагидрофурана при перемешивании и комнатной температуре порционно добавляют 8,4 г (0,15 моль) мелко растертого гидроксида калия. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме при минимальной температуре. Получают 3,18 г (84 %) смеси изомеров **10а** в виде бледно-желтой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,62 (дд, 1H, CH_2O , N^1 -изомер), 2,75 (дд, 1H, CH_2O , N^2 -изомер), 2,88–2,92 (м, 1H, CH_2O , смесь изомеров), 3,45–3,49 (м, 1H, CH, N^1 -изомер), 3,50–3,54 (м, 1H, CH, N^2 -изомер), 4,60 (дд, 1H, CH_2 , N^1 -изомер), 4,74 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 4,96 (дд, 1H, CH_2 , N^1 -изомер), 5,07 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 8,77 (с, 1H, CH_{Tz} , N^2 -изомер), 9,13 (с, 1H, CH_{Tz} , N^1 -изомер). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: N^1 -изомер – 46,8, 51,0, 51,5, 145,6; N^2 -изомер – 46,7, 50,8, 56,8, 155,0.

Смесь 5-(*трет*-бутил)-2-(оксиран-2-илметил)тетразола и 5-(*трет*-бутил)-1-(оксиран-2-илметил)тетразола (10б). Смесь 1,73 г (0,008 моль) 1-((5-*трет*-бутил)тетразол-2-ил)-3-хлоропропан-2-ола (**2б**) (72 %) и 1-((5-*трет*-бутил)тетразол-1-ил)-3-хлоропропан-2-ола (**3б**) (28 %) растворяют в 15 мл ацетона. К полученному раствору добавляют раствор 0,48 г (0,012 моль) гидроксида натрия в 1 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Получают 1,3 г (90 %) спектрально чистой смеси изомеров **10б** в виде светло-оранжевой маслянистой жидкости. Содержание в смеси 1-изомера составляет 28 %, 2-изомера – 72 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 1,39 (с, 9H, *t*-Bu, N^2 -изомер), 1,49 (с, 9H, *t*-Bu, N^1 -изомер), 2,72–2,75 (м, 1H, CH_2O , смесь изомеров), 2,87–2,90 (м, 1H, CH_2O , смесь изомеров), 3,48–3,52 (м, 1H, CH, смесь изомеров), 4,57–4,64 (м, 1H, CH_2 , смесь изомеров), 4,91–4,98 (м, 1H, CH_2 , смесь изомеров). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30,3, 30,7, 30,8, 33,0, 33,1, 46,7, 50,8, 51,4, 52,5, 56,4, 56,6, 163,0, 176,2.

Смесь 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)-1-(оксиран-2-илметил)тетразола и 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)-2-(оксиран-2-илметил)тетразола (10е). К раствору 2,18 г (0,0066 моль) смеси 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-2-ил)пропан-2-ола (**2е**) и 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-1-ил)пропан-2-ола (**3е**) в 30 мл ацетона при перемешивании капельно добавляют раствор 0,4 г (0,01 моль) гидроксида натрия в 0,4 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме при температуре не выше 40 °С.

К остатку добавляют 5 мл воды и экстрагируют полученный раствор диэтиловым эфиром (3 × 20 мл). Экстракт сушат над сульфатом натрия и упаривают растворитель в вакууме. Получают 1,73 г (90 %) смеси изомеров **10e** в виде бледно-желтой вязкой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,29 (с, 3H, CH_3 , N^2 -изомер), 2,31 (с, 3H, CH_3 , N^1 -изомер), 2,36 (дд, 1H, CH_2O , N^2 -изомер), 2,56 (дд, 1H, CH_2O , N^1 -изомер), 2,65 (дд, 1H, CH_2O , N^2 -изомер), 2,79 (дд, 3H, CH_3 , N^1 -изомер), 2,86–2,88 (м, 1H, CH, N^2 -изомер), 3,34–3,37 (м, 1H, CH, N^1 -изомер), 3,86 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 4,01 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 4,68 (дд, 1H, CH_2 , N^1 -изомер), 7,04–7,80 (м, 8H, Ar, смесь изомеров). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22,0, 22,1, 46,5, 46,6, 50,5, 50,7, 51,0, 56,4, 124,6, 125,1, 128,4, 128,5, 129,1, 129,5, 130,4, 130,8, 131,1, 131,2, 131,9, 132,1, 132,2, 132,3, 132,4, 132,5, 133,2, 133,4, 138,1, 138,3, 139,6, 139,8, 143,8, 144,0, 156,8, 167,2.

5-(Оксиран-2-илметил)-2-метилтетразол (12). К раствору 0,425 г (0,003 83 моль) 5-винил-2-метилтетразола (**11**) в смеси 20 мл воды и 10 мл *трет*-бутанола при комнатной температуре небольшими порциями в течение 5 мин добавляют 0,751 г (0,004 22 моль) *N*-бромсукцинимид. Реакционную смесь перемешивают при температуре 40 °С в течение 1 ч, затем охлаждают до 5 °С, добавляют раствор 0,46 г (0,011 5 моль) гидроксида натрия в 5 мл воды и перемешивают еще 1 ч. Полученный раствор экстрагируют хлороформом (3 × 15 мл). Органический слой сушат над сульфатом магния, фильтруют и отгоняют хлороформ в вакууме. Получают 0,248 г (51,1 %) соединения **12** в виде светло-оранжевой вязкой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3,24–3,34 (м, 2H, CH_2), 4,24–4,25 (т, 1H, CH), 4,36 (с, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 39,5 (CH_3), 43,5 (CH_2), 47,3 (CH), 162,9 (Tz).

Эпоксидирование 1-аллилтетразола (13). В смеси, состоящей из 20 мл *трет*-бутанола и 40 мл воды, растворяют 1 г (0,009 моль) 1-аллилтетразола. К полученному раствору добавляют 2,08 г (0,012 моль) *N*-бромсукцинимид. Реакционную смесь перемешивают при температуре 60 °С в течение 2 ч, затем охлаждают до 5 °С, добавляют раствор 1,08 г (0,027 моль) гидроксида натрия в 10 мл воды и перемешивают еще 1 ч. По окончании процесса реакционную смесь экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл), экстракт сушат над сульфатом магния, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Получают 0,98 г светло-желтой жидкости, которая согласно данным спектроскопии ЯМР содержит 75 % 1-(оксиран-2-илметил)тетразола (**14**) и 25 % исходного 1-аллилтетразола (**13**). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 2,60–2,61 (м, 1H, CH_2O), 2,85–2,86 (м, 1H, CH_2O), 3,43–3,46 (м, 1H, CHO), 4,50–4,54 (м, 1H, CH_2), 4,87–4,91 (м, 1H, CH_2), 9,41 (с, 1H, $\text{H}_{\text{аром}}$)¹. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44,9, 49,1, 49,4, 144,3².

Результаты и их обсуждение

Известно, что удобным и широко используемым в органической химии способом формирования эпоксидного цикла является внутримолекулярная циклизация галогенгидринов по Вильямсону в присутствии оснований [36] (рис. 1).

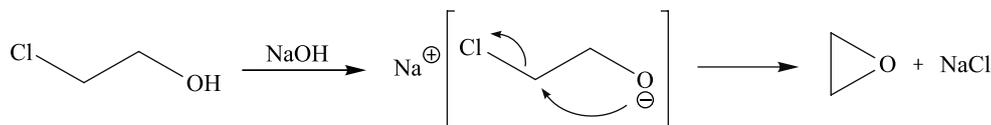


Рис. 1. Механизм внутримолекулярной циклизации галогенгидринов
Fig. 1. Mechanism of intramolecular cyclisation of halohydrins

Исходные галогенгидрины могут быть получены различными способами, среди которых наиболее распространенными являются алкилирование ароматических или алифатических субстратов 1-галоген-2,3-эпоксипропанами и обработка алкенов *N*-галогенсукцинимидами [36]. В рамках настоящей работы изучена возможность использования этих подходов для получения тетразолсодержащих галогенгидринов и превращения полученных соединений в соответствующие эпоксиды.

В результате изучения процессов алкилирования *NH*-незамещенных тетразолов эпихлоргидрином установлено, что реакция гладко протекает в присутствии оснований (Et_3N , NaOH , K_2CO_3) с образованием смеси изомерных 1-хлор-3-(5-*R*-тетразол-2-ил)пропан-2-олов (**2**) и 1-хлор-3-(5-*R*-тетразол-1-ил)пропан-2-олов (**3**). Следует отметить, что при этом в заметных количествах образуются *бис*-тетразолилпропанола (**4**) – продукты алкилирования исходных тетразолов целевыми хлоргидринами. Реакция протекает при комнатной температуре с суммарным выходом продуктов алкилирования более 90 % (рис. 2).

Поскольку алкилирование *NH*-незамещенных тетразолов эпихлоргидрином в условиях основного катализа сопровождается образованием *бис*-тетразолилпропанола (**4**), наличие которых в реакционной

¹Приведены только сигналы, относящиеся к 1-(оксиран-2-илметил)тетразолу (**14**).

²См. примеч. 1.

смеси существенно затрудняет выделение и очистку целевых хлоргидринов, нами осуществлен поиск условий проведения этой реакции, исключающих получение побочных продуктов. В результате было обнаружено, что реакция протекает и без каталитического действия оснований при использовании эпихлоргидрина как в качестве реагента, так и в качестве растворителя. При этом образования побочных бис-продуктов не наблюдалось, а целевые смеси изомерных хлоргидринов, как и в присутствии оснований, были выделены с выходом более 90 % (см. рис. 2). Выделить индивидуальные соединения из полученных смесей хлоргидринов стандартными методами органической химии не удастся.

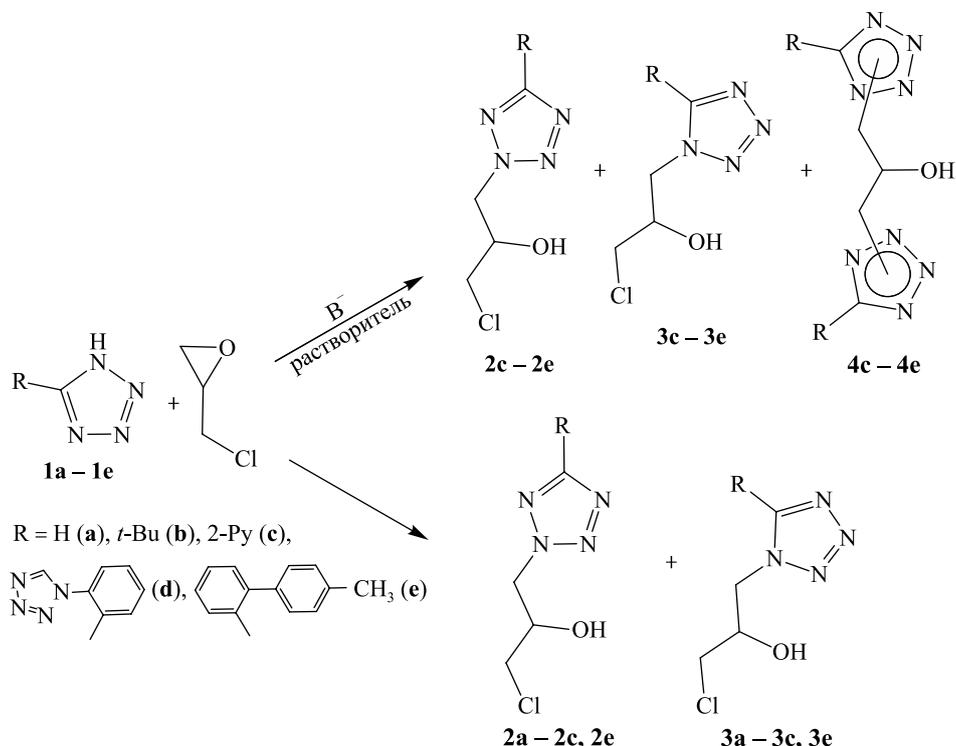


Рис. 2. Схема алкилирования NH-незамещенных тетразолов эпихлоргидрином

Fig. 2. Scheme for alkylation of NH-unsubstituted tetrazoles with epichlorohydrine

В аналогичных условиях в реакцию алкилирования эпихлоргидрином вступают и 1-замещенные 5-меркаптотетразолы. При этом, как показано на примере 1-фенил-5-меркаптотетразола (5) и 1-аллил-5-меркаптотетразола (7), реакция протекает по тиольной группе, приводя к получению соответствующих индивидуальных хлоргидринов 6 и 8 с практически количественным выходом (рис. 3). Образования бис-продуктов в процессе не наблюдается.

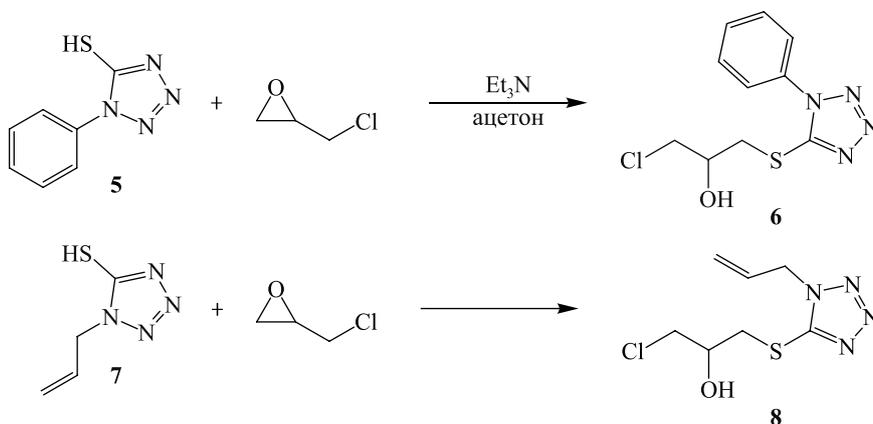


Рис. 3. Схемы алкилирования 1-фенил-5-меркаптотетразола и 1-аллил-5-меркаптотетразола эпихлоргидрином

Fig. 3. Schemes for the alkylation of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole and 1-allyl-5-mercaptotetrazole with epichlorohydrine

Полученные тетразолсодержащие хлоргидрины при действии щелочи с высокими выходами превращаются в соответствующие эпоксиды (рис. 4). При этом введение в реакцию смесей изомерных тетразолсодержащих хлоргидринов приводит к получению соответствующих смесей эпоксидов. Изменения количественного соотношения изомеров в процессе реакции не наблюдается.

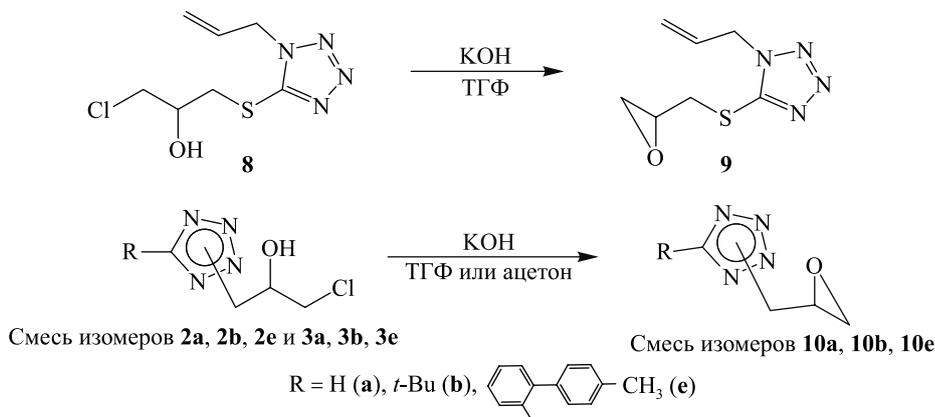


Рис. 4. Схемы синтеза тетразолсодержащих эпоксидов
Fig. 4. Schemes for the synthesis of tetrazole-containing epoxides

Поскольку одним из методов получения галогенгидринов является гидроксигалогенирование непредельных соединений [36; 37], этот подход был использован нами для превращения 5-винил-2-метилтетразола (**11**) и 1-аллилтетразола (**13**) в соответствующие эпоксиды. На первой стадии процесса из соединений **11** и **13** действием *N*-бромсукцинимидом осуществлен синтез тетразолсодержащих галогенгидринов, которые без выделения из реакционной смеси подвергались внутримолекулярной циклизации. Таким образом были получены оксираны **12** и **14** с удовлетворительными выходами (рис. 5).

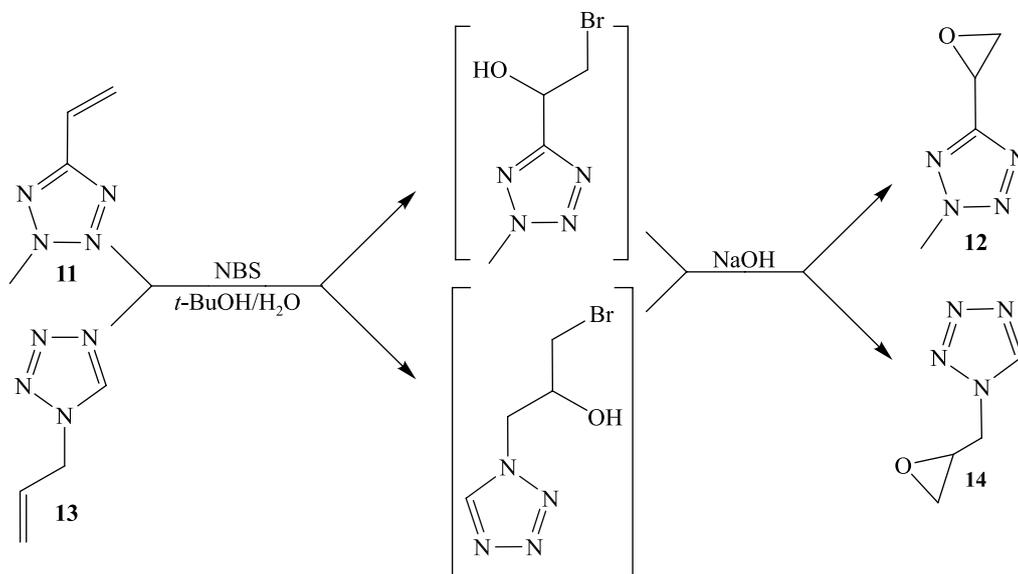


Рис. 5. Схема синтеза тетразолсодержащих эпоксидов **12** и **14**
Fig. 5. Scheme for the synthesis of tetrazole-containing epoxides **12** and **14**

Заключение

Разработаны подходы к синтезу широкого круга тетразолсодержащих эпоксидов. Показано, что удобным методом их получения является алкилирование NH-незамещенных тетразолов и 1-замещенных 5-меркаптотетразолов эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидринов. Установлено, что реакция алкилирования с выходом более 90 % протекает как в присутствии оснований в качестве катализатора, так и в их отсутствие при использовании избыточного количества эпихлоргидрина. При этом более предпочтительным в плане образования побочных продуктов является

проведение алкилирования эпихлоргидрином в отсутствие оснований в качестве катализатора. Непредельные группы в винильных и аллильных заместителях в тетразольном цикле могут быть трансформированы в эпоксидные группы действием N-бромсукцинимиды с последующим дегидробромированием промежуточно образующихся бромгидринов.

Библиографические ссылки

1. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.
2. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;375:164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.
3. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.
4. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
5. Григорьев ЮВ. Развитие химии тетразолсодержащих полимеров в НИИ ФХП БГУ. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Артемьев МВ, Аршанский ЕЯ, Василевская ЕИ, Кунцевич ЗС и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 17 = Sviridov readings. Issue 17*. Минск: Красико-принт; 2021. с. 83–97. EDN: FHIDPU.
6. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*. 2006;75(6):507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
7. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *Arkivoc*. 2012;2012(part 1):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.
8. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey F, Vitérica-Yrezábal IJ. Spin-crossover modification through selective CO₂ sorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.
9. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal-organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.
10. Левиев ЛВ, Прокопчук НР. Антикоррозионные покрытия повышенной химстойкости. *Труды БГТУ*. 2015;4:134–138. EDN: XBWOEZ.
11. Thirunarayanan G, Vanangamudi G. Synthesis, spectral studies, antimicrobial and insect antifeedant potent keto oxiranes. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9(supplement 1):S269–S277. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.03.020.
12. Khan FM, Shah AH, Wang S, Mehmood S, Wang J, Liu W, et al. A comprehensive review on epoxy biocomposites based on natural fibers and bio-fillers: challenges, recent developments and applications. *Advanced Fiber Materials*. 2022;4(4):683–704. DOI: 10.1007/s42765-022-00143-w.
13. Thirumalaikumar M. Ring opening reactions of epoxides: a review. *Organic Preparations and Procedures International*. 2022;54(1):1–39. DOI: 10.1080/00304948.2021.1979357.
14. Verma C, Olasunkanmi LO, Akpan ED, Quraishi MA, Dagdag O, El Gouri M, et al. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review. *Reactive and Functional Polymers*. 2020;156:104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
15. Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;29:1–11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
16. Golobokova TV, Proidakov AG, Vereshchagin LI, Kizhnyayev VN. Synthesis of N-(oxyran-2-ylmethyl)triazoles and -tetrazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015;51(9):1308–1312. DOI: 10.1134/S1070428015090171.
17. Golobokova TV, Vereshchagin LI, Ratovskii GV, Proidakov AG, Kizhnyayev VN. Synthesis of N-(oxyran-2-ylmethyl)-5-phenyltetrazole and its reactions with nitrogen nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016;52(7):1039–1042. DOI: 10.1134/S1070428016070216.
18. Pirota V, D'Acerno G, Quadrelli P. Synthesis of tetrazole- and imidazole-based compounds: prophetic molecules made real for biological studies. *Arkivoc*. 2022;2022(part 5):245–258. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.787.
19. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10.1039/C6DT02306A.
20. Григорьев ЮВ, Войтехович СВ, Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Новые достижения в химии тетразолов. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Аршанский ЕЯ, Браницкий ГА, Василевская ЕИ, Гапоник ПН и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 10 = Sviridov readings. Issue 10*. Минск: БГУ; 2014. с. 193–205. EDN: ZEXGBP.
21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1H-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
24. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron*. 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.
25. Grigoryev EY, Grigorieva IM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Lavrenova LG, et al. 2,6-Di(1H-tetrazol-1-yl)pyridine and its cupric chloride complex. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2023;649(1):e202200290. DOI: 10.1002/zaac.202200290.
26. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Degtyarik MM, Grigoriev YV, Shiman DI, Klose J, et al. Dicopper(II) complexes with N3,N4-bridging 1-alkyltetrazoles: synthesis, crystal structure, magnetic and thermodynamic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2023;321:123876. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123876.

27. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Grigoriev YV, Klose J, et al. 5-Amino-2-isopropenyltetrazole and its cupric chloride complex: synthesis, structure and magnetism. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2022;648(22):e202200213. DOI: 10.1002/zaac.202200213.
28. Гапоник ПН, Каравай ВП. К синтезу тетразола. *Вестник Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина. Серия 2, Химия. Биология. География*. 1980;3:51–52.
29. Spear RJ. Positional selectivity of the methylation of 5-substituted tetrazolate anions. *Australian Journal of Chemistry*. 1984;37(12):2453–2468. DOI: 10.1071/CH9842453.
30. Myznikov LV, Roh J, Artamonova TV, Hrabalek A, Koldobskii GI. Tetrazoles. 51. Synthesis of 5-substituted tetrazoles under microwave activation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007;43(5):765–767. DOI: 10.1134/S107042800705020X.
31. Lavrenova LG, Grigor'ev EYu, Komarov VYu, Glinskaya LA, Lavrov AN, Grigor'ev YuV. Cobalt(II) and copper(II) complexes with new ditopic ligand 5-(2-(1H-tetrazol-1-yl)phenyl)-1H-tetrazole: synthesis and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023;49(2):86–96. DOI: 10.1134/S1070328422700294.
32. Sun D-G, Hui X-P, Xu P-F, Zhang Z-Y, Guan Z-W. Synthesis of novel biphenyltetrazole derivatives containing 5-methylisoxazole substituted 1,2,4-triazole. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2007;54(3):795–801. DOI: 10.1002/jccs.200700115.
33. Myznikov LV, Vorona SV, Artamonova TV, Zevatskii YuE. Mechanism of the zinc-catalyzed addition of azide ion to unsaturated compounds: synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles and of 1-substituted 1H-tetrazole-5-thiols from isothiocyanates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(4):731–738. DOI: 10.1134/S1070363217040119.
34. Pavlyukova YuN, Trifonov RE, Yugai EV, Aleshunin PA, Tselinskii IV, Ostrovskii VA. Kinetics and mechanism of 5-vinyltetrazole alkylation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008;44(11):1711–1715. DOI: 10.1134/S1070428008110249.
35. Гапоник ПН, Каравай ВП, Чернавина НИ. К синтезу N-аллилтетразолов. *Вестник Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина. Серия 2, Химия. Биология. География*. 1983;2:23–25.
36. Singh GS, Mollet K, D'hooghe M, De Kimpe N. Epihalohydrins in organic synthesis. *Chemical Reviews*. 2013;113(3):1441–1498. DOI: 10.1021/cr3003455.
37. Rehman A, Russell E, Saleem F, Javed F, Ahmad S, Eze VC, et al. Synthesis of *trans*-limonene bis-epoxide by stereoselective epoxidation of (R)-(+)-limonene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104680. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104680.

References

1. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.
2. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;375:164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.
3. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.
4. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
5. Grigoriev YV. [Development of the chemistry of tetrazole-containing polymers at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University]. In: Ivashkevich OA, Vorob'eva TN, Artem'ev MV, Arshanskii EYa, Vasilevskaya EI, Kuntsevich ZS, et al., editors. *Sviridov readings. Issue 17*. Minsk: Krasiko-print; 2021. p. 83–97. Russian. EDN: FHIDPU.
6. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*. 2006;75(6):507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
7. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *Arkivoc*. 2012;2012(part 1):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.
8. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey F, Vitórica-Yrezábal IJ. Spin-crossover modification through selective CO₂ sorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.
9. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal-organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.
10. Leviev LV, Prokopchuk NR. Anti-corrosion coatings with high barrier chemical resistant properties. *Proceedings of BSTU*. 2015;4:134–138. Russian. EDN: XBWOEZ.
11. Thirunarayanan G, Vanangamudi G. Synthesis, spectral studies, antimicrobial and insect antifeedant potent keto oxiranes. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9(supplement 1):S269–S277. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.03.020.
12. Khan FM, Shah AH, Wang S, Mehmood S, Wang J, Liu W, et al. A comprehensive review on epoxy biocomposites based on natural fibers and bio-fillers: challenges, recent developments and applications. *Advanced Fiber Materials*. 2022;4(4):683–704. DOI: 10.1007/s42765-022-00143-w.
13. Thirumalaikumar M. Ring opening reactions of epoxides: a review. *Organic Preparations and Procedures International*. 2022;54(1):1–39. DOI: 10.1080/00304948.2021.1979357.
14. Verma C, Olasunkanmi LO, Akpan ED, Quraishi MA, Dagdag O, El Gouri M, et al. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review. *Reactive and Functional Polymers*. 2020;156:104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
15. Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;29:1–11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
16. Golobokova TV, Proidakov AG, Vereshchagin LI, Kizhnyaev VN. Synthesis of N-(oxyran-2-ylmethyl)triazoles and -tetrazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015;51(9):1308–1312. DOI: 10.1134/S1070428015090171.
17. Golobokova TV, Vereshchagin LI, Ratovskii GV, Proidakov AG, Kizhnyaev VN. Synthesis of N-(oxyran-2-ylmethyl)-5-phenyltetrazole and its reactions with nitrogen nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016;52(7):1039–1042. DOI: 10.1134/S1070428016070216.
18. Pirota V, D'Acerno G, Quadrelli P. Synthesis of tetrazole- and imidazole-based compounds: prophetic molecules made real for biological studies. *Arkivoc*. 2022;2022(part 5):245–258. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.787.

19. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10.1039/C6DT02306A.
20. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Ivashkevich OA. [New advances in tetrazole chemistry]. In: Ivashkevich OA, Vorob'eva TN, Arshanskii EYa, Branitskii GA, Vasilevskaya EI, Gaponik PN, et al., editors. *Sviridov readings. Issue 10*. Minsk: Belarusian State University; 2014. p. 193–205. Russian. EDN: ZEXGBP.
21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1H-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
24. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron*. 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.
25. Grigoryev EY, Grigorieva IM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Lavrenova LG, et al. 2,6-Di(1H-tetrazol-1-yl)pyridine and its cupric chloride complex. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2023;649(1):e202200290. DOI: 10.1002/zaac.202200290.
26. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Degtyarik MM, Grigoriev YV, Shiman DI, Klose J, et al. Dicopper(II) complexes with N3,N4-bridging 1-alkyltetrazoles: synthesis, crystal structure, magnetic and thermodynamic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2023;321:123876. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123876.
27. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Grigoriev YV, Klose J, et al. 5-Amino-2-isopropenyltetrazole and its cupric chloride complex: synthesis, structure and magnetism. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2022;648(22):e202200213. DOI: 10.1002/zaac.202200213.
28. Gaponik PN, Karavai VP. [To the synthesis of tetrazole]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta imeni V. I. Lenina. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 1980;3:51–52. Russian.
29. Spear RJ. Positional selectivity of the methylation of 5-substituted tetrazolate anions. *Australian Journal of Chemistry*. 1984;37(12):2453–2468. DOI: 10.1071/CH9842453.
30. Myznikov LV, Roh J, Artamonova TV, Hrabalek A, Koldobskii GI. Tetrazoles. 51. Synthesis of 5-substituted tetrazoles under microwave activation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007;43(5):765–767. DOI: 10.1134/S107042800705020X.
31. Lavrenova LG, Grigor'ev EYu, Komarov VYu, Glinskaya LA, Lavrov AN, Grigor'ev YuV. Cobalt(II) and copper(II) complexes with new ditopic ligand 5-(2-(1H-tetrazol-1-yl)phenyl)-1H-tetrazole: synthesis and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023;49(2):86–96. DOI: 10.1134/S1070328422700294.
32. Sun D-G, Hui X-P, Xu P-F, Zhang Z-Y, Guan Z-W. Synthesis of novel biphenyltetrazole derivatives containing 5-methylisoxazole substituted 1,2,4-triazole. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2007;54(3):795–801. DOI: 10.1002/jccs.200700115.
33. Myznikov LV, Vorona SV, Artamonova TV, Zevatskii YuE. Mechanism of the zinc-catalyzed addition of azide ion to unsaturated compounds: synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles and of 1-substituted 1H-tetrazole-5-thiols from isothiocyanates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(4):731–738. DOI: 10.1134/S1070363217040119.
34. Pavlyukova YuN, Trifonov RE, Yugai EV, Aleshunin PA, Tselinskii IV, Ostrovskii VA. Kinetics and mechanism of 5-vinyltetrazole alkylation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008;44(11):1711–1715. DOI: 10.1134/S1070428008110249.
35. Gaponik PN, Karavai VP, Chernavina NI. [To the synthesis of N-allyltetrazoles]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta imeni V. I. Lenina. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 1983;2:23–25. Russian.
36. Singh GS, Mollet K, D'hooghe M, De Kimpe N. Epihalohydrins in organic synthesis. *Chemical Reviews*. 2013;113(3):1441–1498. DOI: 10.1021/cr3003455.
37. Rehman A, Russell E, Saleem F, Javed F, Ahmad S, Eze VC, et al. Synthesis of *trans*-limonene bis-epoxide by stereoselective epoxidation of (R)-(+)-limonene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104680. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104680.

Получена 12.06.2024 / принята 26.06.2024.
Received 12.06.2024 / accepted 26.06.2024.

УДК 544.526.5

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИД ТИТАНА – ГЕТЕРОПОЛИМОЛИБДАТ НИКЕЛЯ И ДИОКСИД ТИТАНА – ТРИОКСИД МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОГО ЕСТЕСТВЕННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, В. Е. АГАБЕКОВ²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

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

Аннотация. Установлено, что переход от пленочных фотокатализаторов на основе индивидуального TiO_2 к фотокаталитическим покрытиям на основе композитов $\text{TiO}_2:\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ позволяет повысить окислительную активность до 9 раз при длительном (10 сут) облучении солнечным светом в цикле день – ночь за счет увеличения эффективности разделения фотогенерированных носителей заряда на внутренних гетеропереходах, а также генерации в качестве основного действующего окислительного агента пероксосоединений, способных обеспечить протекание окислительных процессов в темновых условиях после экспонирования.

Ключевые слова: фотокатализаторы; диоксид титана; триоксид молибдена; гетерополимолибдат; солнечный свет.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника», задание 3.11.4, № гос. регистрации 20212675).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Фотоокислительная активность покрытий диоксид титана – гетерополимолибдат никеля и диоксид титана – триоксид молибдена в условиях продолжительного естественного облучения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:46–52.
EDN: UMBGTX

For citation:

Sviridova TV, Agabekov VE, Sviridov DV. Photooxidising activity of titanium dioxide – nickel heteropolymolybdate and titanium dioxide – molybdenum trioxide coatings under natural lighting conditions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:46–52. Russian.
EDN: UMBGTX

Авторы:

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

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

Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета.

Authors:

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

sviridova@bsu.by

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

agabekov@bsu.by

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

sviridov@bsu.by

PHOTOOXIDISING ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE – NICKEL HETEROPOLYMOLYBDATE AND TITANIUM DIOXIDE – MOLYBDENUM TRIOXIDE COATINGS UNDER NATURAL LIGHTING CONDITIONS

T. V. SVIRIDOVA^a, V. E. AGABEKOV^b, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bInstitute of Chemistry of Novel Materials, National Academy of Sciences of Belarus,
36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: T. V. Sviridova (sviridova@bsu.by)

Abstract. It has been shown that in passing from bare titania-based thin-film photocatalysts to photocatalytic coatings based on $\text{TiO}_2:\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ composites the oxidation activity exhibits 9-fold increase under conditions of the long-term (10 days) illumination with solar light in the day-to-night cycle. The observed effect results from the increased photocharge separation efficiency at the heterojunctions, as well as from the generation of peroxy species as the oxidation agent capable to ensure the post-exposure oxidation at the photocatalyst surface.

Keywords: photocatalysts; titanium dioxide; molybdenum trioxide; heteropolymolybdate; solar illumination.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Photonics and electronics for innovation» (subprogramme «Micro- and nanoelectronics», assignment 3.11.4, state registration No. 20212675).

Введение

Комбинирование в рамках композитного фотокаталитического покрытия нанодисперсного диоксида титана как фотогенерирующей составляющей и редокс-активных оксосоединений (гетерополимолибдата либо триоксида молибдена) как аккумулирующего компонента открывает возможность накопления фотогенерированного заряда, который в дальнейшем индуцирует образование пероксида водорода в процессах одноэлектронного восстановления молекулярного кислорода [1; 2]. В результате накопления заряда на поверхности облученного гетерооксидного фотокатализатора появляется наведенная (т. е. проявляющаяся после предварительного экспонирования) окислительная и биоцидная активность, причем замедленный характер генерации H_2O_2 приводит к тому, что указанная активность сохраняется в течение длительного времени (свыше 8 ч [3]). С одной стороны, это открывает возможность создания фотобиоцидных покрытий, обладающих пролонгированным действием и сохраняющих патофизиологическую активность в темновых условиях после предварительного облучения [4], а с другой стороны, обеспечивает условия для повышения общей активности фотокаталитического покрытия при нестационарном облучении за счет способности указанных фотокаталитических систем проявлять «отложенную» окислительную активность.

Настоящее исследование направлено на установление роли аккумулирующей функции, присущей гетерооксидным композитам на основе диоксида титана, слоистых редокс-активных оксидов (в частности, гексагонального MoO_3) и гетерополимолибдата никеля, в формировании их фотоокислительных свойств и способности к самоочищению в условиях естественного (солнечного) облучения переменной интенсивности (цикл день – ночь).

Материалы и методы исследования

Нанодисперсный TiO_2 в виде водного коллоидного раствора был синтезирован методом контролируемого гидролиза [5] путем медленного титрования водного раствора 2,5 моль/л TiCl_4 и 0,65 моль/л HCl (охлажден до 0 °С) раствором NH_4OH (12,5 %) в условиях интенсивного перемешивания до достижения pH 5. Средний размер полученных частиц TiO_2 , по данным просвечивающей электронной микроскопии, составлял 4 нм. Гетерополимолибдат никеля $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ (далее – NiГПМ) осаждался на поверхность частиц TiO_2 путем адсорбции в течение суток из 0,1 моль/л водного раствора при медленном перемешивании с последующим фиксированием на оксидной поверхности за счет перевода в нерастворимую цинковую соль посредством обработки в растворе ZnCl_2 .

Дисперсный триоксид молибдена (гексагональная модификация) был получен с использованием метода поликонденсационного синтеза [6] путем термообработки 0,5 моль/л раствора молибденовой кислоты (синтезирована ионообменным методом) при температуре 100 °С в течение 4 мин с последующим разбавлением в соотношении 1 : 5 для диспергирования образовавшейся оксидной фазы с формированием

большого числа зародышей, доращиваемых затем до среднего размера 200 нм посредством инкубирования раствора при температуре 100 °С на протяжении 4 ч. Пленочные фотокатализаторы были получены пульверизацией коллоидных растворов TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и смеси коллоидов TiO_2 и MoO_3 (содержание MoO_3 составляло 16 мол. %) на стеклянную подложку, нагретую до 200 °С, с последующим прогревом при 400 °С.

Исследование фотокаталитической активности пленок TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ выполнялось в условиях облучения солнечным светом при чередовании световых периодов длительностью 1 ч и темновых промежутков продолжительностью 12 ч и более. Окислительная активность определялась по степени деградации зондового красителя (родамин 6G), который наносился на поверхность фотокатализатора из водного раствора в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль/см². За изменением поверхностной концентрации красителя следили путем измерения диффузного отражения (R) на длине волны 530 нм; величина отражения затем пересчитывалась в величину, пропорциональную поверхностной концентрации (Γ), по формуле Кубелки – Мунка [7]. Фотоэлектрохимические измерения выполнялись для пленочных фотокатализаторов TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, нанесенных на поверхность проводящей пленки оксида индия и олова на стекле, с использованием потенциостата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm Autolab*, Нидерланды). Источником излучения при этом служила линия 365 нм ртутной лампы Philips НРК 125W (Нидерланды). Электрохимические свойства композитов $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ исследовались с помощью угольного пастового электрода, представлявшего собой смесь пироуглерода и дисперсного композита в соотношении 10 : 1 с добавкой дибутилфталата в качестве пластификатора. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлоросеребряного электрода сравнения.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что в условиях естественного облучения наблюдается медленное выцветание (фотоокисление) зондового красителя на поверхности пленок TiO_2 , причем общее падение поверхностной концентрации последнего за все время эксперимента продолжительностью 243 ч (при этом длительность светового облучения составляла 5 ч) не превышало 5 %.

Как следует из рис. 2, на котором приведены кинетические кривые, отражающие парциальный вклад в общее падение поверхностной концентрации родамина 6G световых и темновых временных промежутков, наблюдающаяся в ходе экспонирования солнечным светом деградация зондового красителя на поверхности пленок TiO_2 связана с прямым фотоокислением красителя (проявлений наведенной окислительной активности при этом не зафиксировано). Отметим, что сравнительно небольшая эффективность фотоокисления красителя в случае использования пленок TiO_2 обусловлена низкой интенсивностью светового облучения на широте Республики Беларусь в осенне-зимний период и незначительной долей актиничного УФ-излучения в общем световом потоке.

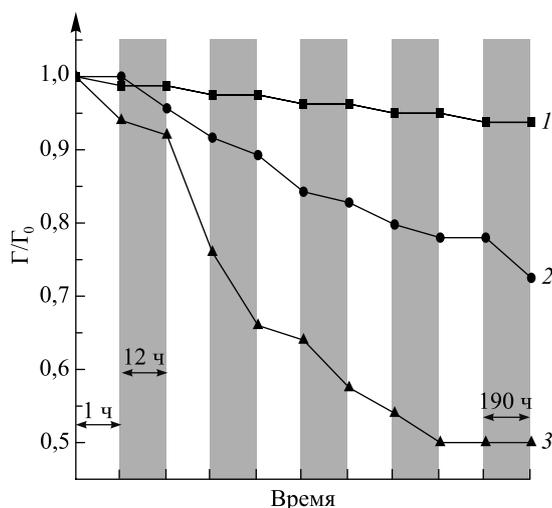


Рис. 1. Кинетика деградации родамина 6G в условиях облучения пленочных фотокатализаторов TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) солнечным светом переменной интенсивности. Временная шкала нелинейная. Темновые промежутки времени обозначены серым цветом. Общая продолжительность эксперимента 243 ч

Fig. 1. The Rhodamine 6G degradation kinetics under illumination of TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) with solar light of variable intensity. The time scale is non-linear. The dark periods are shown by gray colour. The total length of the experiment was 243 h

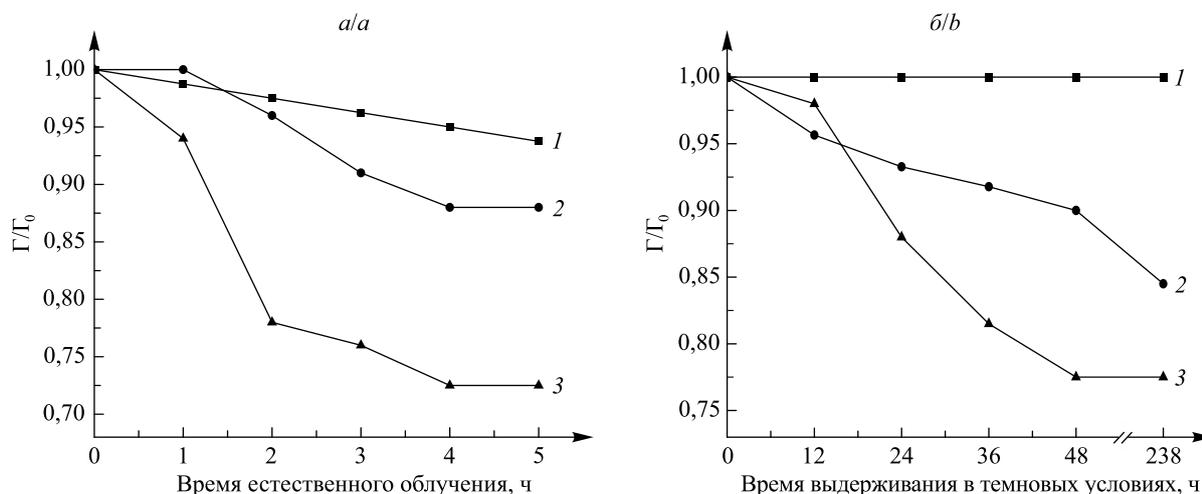


Рис. 2. Относительное изменение поверхностной концентрации родамина 6G на световых (а) и темновых (б) временных промежутках на рис. 1 для пленочных фотокатализаторов TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3)

Fig. 2. Relative change in the surface concentration of Rhodamine 6G in the light (a) and dark (b) periods in fig. 1 for TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) thin-film photocatalysts

Комбинирование диоксидтитанового фотокатализатора с гетерополимолибдатом никеля и триоксидом молибдена гексагональной модификации обеспечивает получение гетерооксидных систем, способных накапливать фотогенерированный заряд. Как видно из поляризационных кривых, приведенных на рис. 3, эффективность катодного восстановления (т. е. способность к накоплению заряда) в случае использования композита $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ оказывается примерно в 2 раза выше, чем в случае использования композита $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$.

Придание пленочным диоксидтитановым фотокатализаторам аккумулялирующих свойств за счет комбинирования TiO_2 (фотогенерирующая составляющая) с редокс-активным оксидом слоистого строения ($h\text{-MoO}_3$) либо гетерополимолибдатом NiHPM приводит к резкому увеличению окислительной способности пленочных фотокатализаторов в условиях облучения солнечным светом переменной интенсивности: скорость деструкции родамина 6G в случае использования пленок $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ возрастает приблизительно в 5 раз, а в случае использования пленок $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ – более чем в 9 раз (см. рис. 1). При этом парциальные кинетические кривые окисления зондового красителя непосредственно при облучении (см. рис. 2, а) и в темновых условиях после экспонирования (см. рис. 2, б) свидетельствуют как об увеличении фотоокислительной способности фотокатализаторов, так и о появлении наведенной окислительной активности, причем последний фактор вносит существенный вклад в снижение поверхностной концентрации зондового красителя (см. рис. 2).

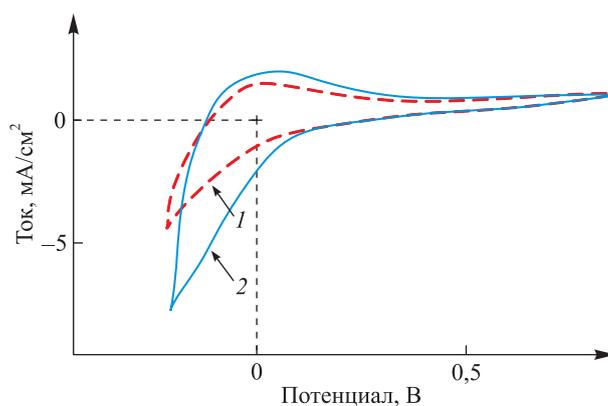


Рис. 3. Циклические поляризационные кривые для угольного пастового электрода, содержащего $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (2). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0,1 моль/л H_2SO_4

Fig. 3. Cyclic voltammograms for carbon paste electrodes containing $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (2). Potential scan rate is 20 mV/s. Electrolyte – 0.1 mol/L H_2SO_4

Наблюдающиеся особенности фотокаталитического поведения гетерооксидных пленок $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ обусловлены действием следующих двух факторов. С одной стороны, переход к гетерооксидным фотокатализаторам создает условия для латерального разделения фотогенерированных зарядов за счет захвата фотоэлектронов из TiO_2 фазой $h\text{-MoO}_3$ либо гетерополимолибдатом. О повышении эффективности разделения фотогенерированных зарядов свидетельствуют результаты фотоэлектрохимических измерений: как видно из рис. 4, переход от пленки TiO_2 к пленкам $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ сопровождается ростом фототока (в последнем случае более чем в 2 раза).

С другой стороны, следствием захвата фотоэлектронов фазой $h\text{-MoO}_3$ либо NiГПМ является накопление заряда в форме восстановленных состояний Mo(V) , способных в дальнейшем окисляться кислородом воздуха с образованием пероксосоединений [1].

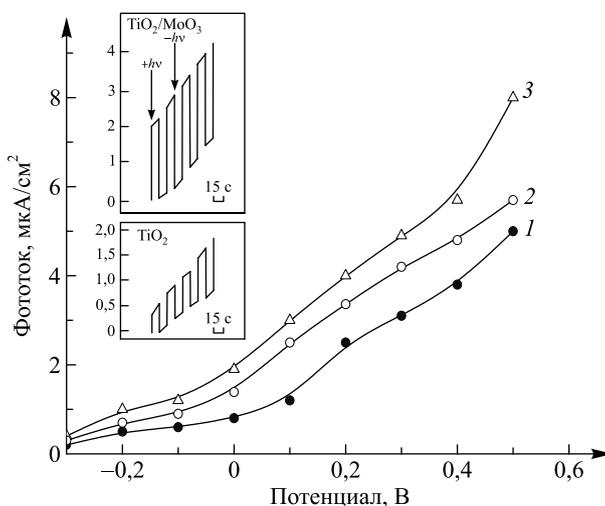


Рис. 4. Зависимость фототока от потенциала для пленочных фотокатализаторов TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) в растворе 0,25 моль/л Na_2SO_4 и 0,1 моль/л CH_3COONa .

На врезке показано изменение фототока во времени для фотокатализаторов TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$

Fig. 4. Dependence of photocurrent on potential for TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) thin-film photocatalysts in 0.25 mol/L Na_2SO_4 and 0.1 mol/L CH_3COONa . The time dependence of photocurrent for TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ is given in the insert

В отличие от короткоживущих гидроксильных радикалов и супероксид-ионов, образующихся на поверхности TiO_2 при облучении и ответственных за его фотоокислительную активность (времена жизни радикалов OH и O_2^- на поверхности TiO_2 составляют 3 и 50 с соответственно [8]), пероксосоединения относительно стабильны и способны к диффузии по оксидной поверхности. Все это обеспечивает эффективное использование зарядов, генерированных в фотокатализаторе, в реакции окисления адсорбированных органических соединений. Как следует из результатов измерения краевого угла смачивания, представленных в таблице, гидрофильность исследованных пленочных фотокатализаторов (а значит, и способность поверхности сорбировать воду, что необходимо для функционирования фотокаталитического покрытия) снижается при переходе от TiO_2 к $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$.

Значения краевого угла смачивания (водяная капля) для пленок фотокатализаторов TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ до и после облучения

The values of contact angle for TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ thin-film photocatalysts measured before and after illumination

Фотокатализатор	Краевой угол смачивания, град	
	До облучения	После облучения
TiO_2	14	2
$\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$	25	15
$\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$	50	31

Следовательно, роль таких факторов, как образование в фотокаталитическом процессе стабильных форм активного кислорода и принудительное разделение генерированных неравновесных носителей заряда с участием создаваемых гетероструктур, оказывается достаточно большой, чтобы обеспечить существенное (многократное) повышение фотокаталитической активности при естественном облучении переменной интенсивности, несмотря на снижение способности поверхности фотокатализатора сорбировать воду. В то же время уменьшение краевого угла и, соответственно, повышение гидрофильности, наблюдающееся в результате облучения (см. таблицу), должно способствовать выполнению пленочными фотокатализаторами своих функций. Вместе с тем расширение спектральной области fotocувствительности гетерооксидного фотокатализатора в результате использования MoO_3 с меньшей шириной запрещенной зоны, чем у TiO_2 , не является существенным фактором, влияющим на активность фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в условиях солнечного облучения, поскольку собственная фотокаталитическая активность MoO_3 , как показали выполненные исследования, оказывается на порядок меньше таковой в случае применения диоксида титана.

Заключение

Проведенное исследование свидетельствует о том, что комбинирование в рамках гетерооксидного фотокаталитического покрытия фотогенерирующей составляющей (диоксида титана) и редокс-активного компонента ($h\text{-MoO}_3$ либо гетерополимолибдата) дает возможность существенно повысить фотоокислительную активность при продолжительном солнечном облучении переменной интенсивности за счет создания условий для фотогенерации активных форм кислорода с высокой продолжительностью жизни (пероксосоединений), которые начинают выступать в качестве основного фактора, ответственного за окислительную активность фотокатализатора в целом. Большое время жизни и диффузионная подвижность указанных соединений позволяют им продолжать окислять адсорбированные на поверхности фотокатализатора органические вещества уже после прекращения облучения. Таким образом, наличие у фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2:\text{Ni}$ ГПМ аккумулялирующей функции обеспечивает интегрирование энергии светового потока в процессе изменения его интенсивности (в том числе в цикле день – ночь). Рассмотренный подход к сенсбилизации пленочных фотокатализаторов на основе диоксида титана открывает новые возможности для создания самоочищающихся и самодезинфицирующихся материалов, способных функционировать в условиях естественного облучения.

Библиографические ссылки

1. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.
2. Konstantinova EA, Kokorin AI, Minnekhanov AA, Sviridova TV, Sviridov DV. EPR study of photoexcited charge carrier behavior in $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalysts. *Catalysis Letters*. 2019;149(8):2256–2267. DOI: 10.1007/s10562-019-02830-7.
3. Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Кокорин АИ, Константинова ЕА, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Фотоаккумулялирующие пленочные системы на основе наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. *Химическая физика*. 2017;36(4):81–87. DOI: 10.7868/S0207401X1704015X.
4. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Konstantinova EA, Belyasova NA, Kokorin AI, Sviridov DV. Photoaccumulating $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3, \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, and $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity. *Catalysis Letters*. 2019;149(5):1147–1153. DOI: 10.1007/s10562-019-02706-w.
5. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2–3):97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
6. 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 application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
7. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966. 298 p. (Chemical analysis; volume 21).
8. Ishibashi K, Nosaka Y, Hashimoto K, Fujishima A. Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO_2 films in air. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(12):2117–2120. DOI: 10.1021/jp973401i.

References

1. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.

2. Konstantinova EA, Kokorin AI, Minnekhanov AA, Sviridova TV, Sviridov DV. EPR study of photoexcited charge carrier behavior in $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalysts. *Catalysis Letters*. 2019;149(8):2256–2267. DOI: 10.1007/s10562-019-02830-7.
3. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Kokorin AI, Konstantinova EA, Agabekov VE, Sviridov DV. [Photoaccumulating film systems based on $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ nanoheterostructures]. *Khimicheskaya fizika*. 2017;36(4):81–87. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X1704015X.
4. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Konstantinova EA, Belyasova NA, Kokorin AI, Sviridov DV. Photoaccumulating $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, and $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity. *Catalysis Letters*. 2019;149(5):1147–1153. DOI: 10.1007/s10562-019-02706-w.
5. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2–3):97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
6. 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 application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
7. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966. 298 p. (Chemical analysis; volume 21).
8. Ishibashi K, Nosaka Y, Hashimoto K, Fujishima A. Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO_2 films in air. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(12):2117–2120. DOI: 10.1021/jp973401i.

Получена 14.06.2024 / принята 25.06.2024.
Received 14.06.2024 / accepted 25.06.2024.

ЭКСТРАКЦИЯ КАННАБИНОИДОВ ГЕКСАНОМ
ИЗ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
И ИХ СМЕСЕЙ С ВОДОЙО. Н. МИХНЮК¹⁾, С. М. ЛЕЩЁВ²⁾, М. Ф. ЗАЯЦ²⁾, Д. С. КУПЧЕНЯ³⁾,
Я. Л. НИКАНДРОВА¹⁾, Р. А. ЮРЧЕНКО²⁾¹⁾Государственный институт повышения квалификации
и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь,
ул. Могилёвская, 45/4, 220007, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь³⁾Государственный комитет судебных экспертиз Республики Беларусь,
ул. Кальварийская, 43, 220073, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Экспериментально определены константы распределения каннабидиола, каннабинола и тетрагидроканнабинола в системах гексан – полярные органические растворители (метанол, этанол, пропиленгликоль, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 2-метоксиэтанол, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил) и гексан – водно-органические смеси. Для определения концентраций веществ в растворах использовался метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. На основании полученных данных предложена методика пробоподготовки при определении каннабиноидов в объектах растительного происхождения.

Ключевые слова: каннабиноиды; константы распределения; экстракционная пробоподготовка; газовая хроматография; масс-спектрометрия.

Образец цитирования:

Михнюк ОН, Лещёв СМ, Заяц МФ, Купчενя ДС, Никандрова ЯЛ, Юрченко РА. Экстракция каннабиноидов гексаном из полярных органических растворителей и их смесей с водой. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:53–60.
EDN: VDXNNY

For citation:

Mikhniuk ON, Leschev SM, Zayats MF, Kypchenya DS, Nikandrava YaL, Yurchenko RA. Extraction of cannabinoids by hexane from polar organic solvents and their mixtures with water. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:53–60. Russian.
EDN: VDXNNY

Авторы:

Ольга Николаевна Михнюк – кандидат химических наук; главный эксперт таможенной лаборатории.

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

Михаил Фёдорович Заяц – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Дмитрий Сергеевич Купчєня – эксперт отдела исследования наркотиков управления физико-химических и взрывотехнических экспертиз главного управления специальных экспертиз центрального аппарата.

Яна Леонидовна Никандрова – начальник таможенной лаборатории.

Руслан Александрович Юрченко – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Olga N. Mikhniuk, PhD (chemistry); chief expert at the customs laboratory.

mikhniuk.volha@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-5937-0426>

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

leschev.sergey54@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Mikhail F. Zayats, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

mikhail_zayats@tut.by
<https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Dmitry S. Kypchenya, expert at the drug research department, directorate of physical-chemical and explosive examination, general directorate of special examination, central office.

26six2015@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0008-4693-4390>

Yana L. Nikandrava, head of the customs laboratory.

nikandravayl@customs.gov.by
<https://orcid.org/0009-0009-5863-4675>

Ruslan A. Yurchenko, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

yurchenko@aipsin.com

EXTRACTION OF CANNABINOIDS BY HEXANE FROM POLAR ORGANIC SOLVENTS AND THEIR MIXTURES WITH WATER

O. N. MIKHNIUK^a, S. M. LESCHEV^b, M. F. ZAYATS^b, D. S. KYPCHENYA^c,
Ya. L. NIKANDRAVA^a, R. A. YURCHENKO^b

^aState Institute for Advanced Studies and Retraining
of Personnel of Customs Bodies of the Republic of Belarus,
45/4 Magiljovskaja Street, Minsk 220007, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cState Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus,
43 Kalvaryjskaja Street, Minsk 220073, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

Abstract. Distribution constants of cannabidiol, cannabinol and tetrahydrocannabinol in systems hexane – polar organic solvents (methanol, ethanol, propylene glycol, ethylene glycol, diethylene glycol, 2-methoxyethanol, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, acetonitrile) and hexane – aqueous organic mixtures were determined experimentally. Gas chromatography with mass spectrometric detection was used to determine the concentrations of substances in solutions. Based on the obtained data, a sample preparation technique for determining cannabinoids in objects of plant origin was proposed.

Keywords: cannabinoids; distribution constants; extraction sample preparation; gas chromatography; mass spectrometry.

Введение

Каннабиноиды представляют собой группу природных соединений, содержащихся в растениях конопли (*Cannabis sativa*). Одними из самых известных и часто встречающихся каннабиноидов являются дельта-9-тетрагидроканнабинол (ТГК), каннабидиол (КБД) и каннабинол (КБН).

В настоящее время наблюдается увеличение количества товаров, содержащих коноплю и используемых в нелегальных целях, а также в качестве пищевых продуктов или лекарственных средств. К таким товарам относят чай, кондитерские изделия, алкогольные и безалкогольные напитки, различные растительные масла с добавками конопли. Для обнаружения в их составе каннабиноидов обычно используют хроматографические методы после предварительной пробоподготовки. Пробоподготовка, как правило, заключается в одностадийной экстракции метанолом, этанолом либо смесью метанол – хлороформ (9 : 1 по объему) с последующим фильтрованием или центрифугированием без дополнительной очистки экстрактов [1].

Стоит отметить, что при анализе широкого круга разнообразных объектов, таких как растительный материал или биологические образцы, содержащих каннабиноиды, нередко встречаются проблемы, связанные с их многокомпонентным составом. Переход в экстрагент совместно с целевыми компонентами матричных веществ различной природы приводит к появлению на хроматограммах экстрактов большого количества пиков, затрудняющих интерпретацию получаемых данных, а иногда к ошибочным результатам. Кроме того, наличие термонеустойчивых компонентов в экстрактах вызывает загрязнение узлов хроматографа и сокращает межсервисный интервал.

Исходя из вышеизложенного, для надежного хроматографического определения каннабиноидов в сложных матрицах актуальной представляется разработка эффективных методов пробоподготовки, включающих извлечение и концентрирование аналитов и их отделение от матричных компонентов. Как показано в работах [2; 3], для выбора условий экстракционного выделения, разделения и концентрирования компонентов целесообразно использовать константы и коэффициенты распределения целевых компонентов в различных экстракционных системах. Данный принцип может быть применен и при анализе сложных объектов на содержание каннабиноидов.

Таким образом, целью настоящей работы является определение констант распределения каннабиноидов между гексаном и полярными органическими растворителями и их смесями с водой для разработки новых эффективных методик пробоподготовки при газохроматографическом анализе объектов, содержащих коноплю.

Экспериментальная часть

Реактивы. В ходе проведения исследований использовали органические растворители – *n*-гексан квалификации «х. ч.», ацетонитрил и метанол квалификации «для ВЭЖХ», диметилформамид (ДМФА)

квалификации «х. ч.», диметилсульфоксид (ДМСО), этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль и 2-метоксиэтанол квалификации «ч. д. а.», этанол (96 об. %), а также каннабиноиды – КБД, КБН, ТГК. Структурные формулы изученных веществ показаны на рис. 1. Все исследованные каннабиноиды были предварительно извлечены в микроколичествах методом экстракции [1; 4] из объектов, которые поступали на экспертизу в таможенную лабораторию Государственного института повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь. Деионизированную воду получали с помощью системы очистки воды Milli-Q (Millipore, США). В качестве газа-носителя для газовой хроматографии использовали гелий (ООО «НИИ КМ», Россия) чистотой 99,9999 %.

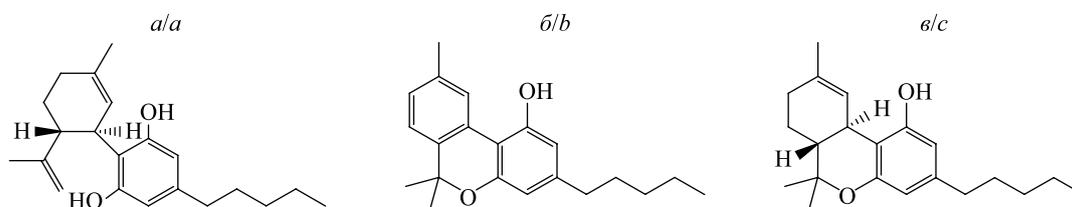


Рис. 1. Структурные формулы исследованных каннабиноидов:
а – КБД; б – КБН; в – ТГК

Fig. 1. Structural formulas of the studied cannabinoids:
a – cannabidiol; b – cannabinol; c – tetrahydrocannabinol

Аппаратура. Концентрации каннабиноидов в растворах определяли методом газовой хроматографии с одноквадрупольным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) на приборах «Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором (МСД) «Хроматэк» (ЗАО «СКБ «Хроматэк», Россия) и Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu Corporation, Япония). Разделение веществ осуществляли на капиллярных колонках длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и нанесенной неподвижной фазой DB-5MS толщиной 0,25 мкм (Agilent Technologies, США).

Условия хроматографического разделения и детектирования. В испаритель вводили 1 мкл образца в режиме с делением потока (1 : 40). Температуру испарителя поддерживали постоянной (280 °С).

Линейная скорость газа-носителя составляла 37,2 см/с. Температуру термостата колонки поддерживали на уровне 100 °С на протяжении 2 мин после инъекции, а затем поднимали до 300 °С со скоростью 20 °С/мин и выдерживали в течение 28 мин. Температура линии передачи масс-детектора составляла 280 °С. Данные получали в режиме полного ионного тока (ПИС) в диапазоне отношений массы к заряду (m/z) от 33 до 550 а. е. м.

Определение констант распределения

Константы распределения каннабиноидов в экстракционных системах гексан – вода, гексан – метанол, гексан – этанол, гексан – ацетонитрил, гексан – ДМФА, гексан – ДМСО, гексан – этиленгликоль, гексан – пропиленгликоль, гексан – диэтиленгликоль, гексан – 2-метоксиэтанол определяли при температуре (20 ± 1) °С и равновесной концентрации каннабиноидов в органической фазе от 10^{-5} до 10^{-2} моль/дм³. Для этого готовили растворы исследуемых каннабиноидов в гексане. Затем гексановые растворы добавляли к воде, полярным органическим растворителям или водно-органическим смесям и осуществляли экстракцию перемешиванием на ротационном миксере при скорости вращения 35 об/мин в течение 3–5 мин. Для всех экстракционных систем, за исключением системы гексан – вода, проводили предварительное взаимное насыщение фаз. Соотношение объемов фаз выбирали таким образом, чтобы из гексановой фазы уходило не менее 30 % исходного количества вещества.

Методом ГХ-МС анализировали исходные (до экстракции) и равновесные (после экстракции) гексановые растворы, определяли площади пиков исследованных веществ ($S_{исх}$ и $S_{равн}$ соответственно). Ввиду линейной зависимости площадей пиков на хроматограмме целевых компонентов от их концентрации в гексановых растворах при расчете констант распределения (P) в уравнении использовали площади пиков вместо концентраций веществ:

$$P = \frac{S_{равн}}{S_{исх} - S_{равн}} \frac{V_{пол}}{V_{гекс}},$$

где $V_{гекс}$ и $V_{пол}$ – объемы равновесных гексановой и полярной водно-органической или органической фаз при экстракции соответственно.

Каждый раствор вещества в органической фазе хроматографировали не менее двух раз. Исходя из полученных результатов параллельных опытов, значение стандартного отклонения P не превышало 15 %.

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные по экспериментальным данным значения $\lg P$ исследованных каннабиноидов между гексаном и полярными растворителями, гексаном и водно-органическими смесями, а также значения инкрементов (I) метиленовой ($-\text{CH}_2-$), фенильной ($\text{Ph}-$), гидроксильной ($-\text{OH}$) и простой эфирной ($-\text{O}-$) групп для этих экстракционных систем представлены в таблице. Величины инкрементов указанных групп приведены для иллюстрации экстракционных свойств изученных систем и объяснения наблюдаемого экстракционного поведения исследованных веществ.

Значения $\lg P$ КБД, КБН, ТКК, а также значения инкрементов метиленовой и функциональных групп в системах гексан – полярные растворители и гексан – водно-органические смеси

Values of $\lg P$ of cannabidiol, cannabinol, tetrahydrocannabinol, as well as values of increments of methylene and functional groups in the systems hexane – polar solvents and hexane – aqueous organic mixtures

Растворитель	Содержание воды, об. %	I				$\lg P$		
		$-\text{CH}_2-$	$\text{Ph}-$	$-\text{OH}$	$-\text{O}-$	КБД	КБН	ТКК
Вода	100	0,63	2,0	-3,0	-0,8	>3,20	>3,20	>3,20
Метанол	5	0,14	0,2	-1,8	-0,8	-0,94	-0,61	-0,55
	10	0,18	0,3	-2,1	-0,8	-0,63	-0,32	-0,45
	20	0,24	0,6	-2,4	-1,0	-0,23	0,03	-0,21
	40	0,33	1,2	-3,0	-1,3	0,56	0,30	0,42
Этанол	10	0,11	0,3	-1,4	-	-0,72	-0,43	-0,16
	20	0,14	0,5	-1,8	-	-0,47	-0,16	0,41
	40	0,25	0,8	-2,3	-	0,45	0,72	>1,60
Пропиленгликоль	0	0,23	-	-2,2	-	-0,62	-0,40	-0,27
Этиленгликоль	0	0,27	0,67	-2,9	-0,6	0,46	0,54	0,96
Диэтиленгликоль	0	0,20	0,2	-2,4	-0,4	-1,26	-1,11	-0,39
2-Метоксиэтанол	0	0,09	0	-1,5	-0,2	-0,39	-0,21	-0,05
ДМФА	0	0,11	-0,3	-2,0	-0,3	-2,38	-1,58	-1,42
	5	0,15	-0,2	-2,2	-0,5	-2,03	-1,37	-0,96
	10	0,19	-0,1	-2,3	-0,6	-1,82	-1,12	-0,76
	20	0,25	0,2	-2,6	-0,6	-1,11	-0,49	-0,15
	40	0,35	0,8	-2,8	-1,0	0,20	0,19	0,36
ДМСО	5	0,23	0,1	-2,6	-0,5	-1,98	-1,33	-0,75
	10	0,25	0,2	-2,7	-0,5	-1,69	-0,93	-0,53
	20	0,29	0,4	-2,8	-0,6	-0,68	-0,22	0,02
	40	0,40	1,1	-3,0	-1,0	0,66	0,71	0,41
Ацетонитрил	0	0,13	-0,16	-1,6	-0,4	-1,17	-1,08	-0,72
	5	0,17	-0,1	-1,8	-0,5	-1,11	-0,96	-0,55
	10	0,19	0,01	-2,0	-0,5	-1,01	-0,81	-0,38
	20	0,22	0,15	-2,1	-0,5	-0,79	-0,56	-0,14
	40	0,26	0,56	-2,3	-0,6	-0,23	-0,10	0,31

Примечания: 1. Инкременты метиленовой и функциональных групп для исследованных систем растворителей взяты из работ [5; 6]. 2. Для систем гексан – вода и гексан – водно-ацетонитрильные смеси приведены инкременты гидроксильной и простой эфирной групп, связанных с фенильным радикалом, для остальных систем – инкременты гидроксильной и простой эфирной групп, связанных с алифатическим радикалом.

Из представленных в таблице значений констант распределения каннабиноидов в системе гексан – вода видно, что они являются достаточно гидрофобными веществами. Данный факт можно объяснить значительным превышением вклада массивных гидрофобных углеводородных радикалов в логарифмы констант распределения веществ по сравнению с вкладом гидрофильных ($-\text{O}-$ и $-\text{OH}$) групп, входящих в молекулы каннабиноидов. В случае когда гидроксильные и простые эфирные группы,

входящие в молекулы каннабиноидов, связаны с фенильным радикалом, значения их инкрементов будут на 0,2–1,4 единицы более положительными, что наблюдается в системах гексан – вода и гексан – водно-ацетонитрильные смеси [6–8]. Данное обстоятельство обуславливает еще большее повышение гидрофобности исследованных соединений.

При замене воды на полярные органические растворители происходит ослабление сольватации полярных групп и резко падает сольвофобный эффект полярной фазы, на что указывают величины инкрементов метиленовой и гидроксильной групп. Поскольку изученные вещества содержат массивный углеводородный радикал и лишь две полярные группы (две группы —ОН или группу —ОН и группу —О—), то в результате замены воды на полярные растворители уменьшение сольвофобного эффекта превосходит ослабление сольватации полярных групп. В итоге это приводит к резкому падению констант распределения исследованных веществ, доходящему до 5 и более логарифмических единиц, как в случае использования систем с участием ДМФА и ДМСО. При этом величины $\lg P$ часто принимают отрицательные значения, и появляется возможность количественного (>95 %) извлечения каннабиноидов из гексана при значениях $\lg P$, меньших –1,28.

Наиболее резкое падение констант распределения веществ наблюдается при переходе от воды к ДМФА и ДМСО. Это обстоятельство связано с совокупностью факторов, отличающих данные экстрагенты от других органических растворителей, а именно малой величиной инкремента метиленовой группы, большим сродством ДМФА и ДМСО к гидроксильным протонам, что проявляется в виде достаточно низкого инкремента гидроксильной группы, а также малой величиной инкремента фенильной группы, обусловленной проявлением π – π -взаимодействия с молекулами данных экстрагентов. Спирты занимают промежуточное положение между ДМФА и водой.

Как следует из таблицы, практически для всех исследованных экстракционных систем величины констант распределения уменьшаются в ряду ТГК > КБН > КБД, что объясняется следующими причинами:

1) снижением гидрофобности молекулы при дегидрировании. Так, КБН содержит на четыре атома водорода меньше, чем ТГК, что равносильно меньшей гидрофобности молекулы КБН, как если бы она содержала на две метиленовые группы меньше, чем молекула ТГК. Аналогичные явления характерны и для веществ других классов [2; 5; 6; 8];

2) более низким инкрементом гидроксильной группы по сравнению с инкрементом простой эфирной группы, что проявляется в более низких значениях $\lg P$ (КБД) относительно значений $\lg P$ (ТГК). При этом, ввиду того что разница между инкрементами простой эфирной и гидроксильной групп больше, чем инкремент двух метиленовых групп, величины $\lg P$ (КБД) также меньше величин $\lg P$ (КБН) практически во всех рассмотренных экстракционных системах.

За счет относительно высокой величины инкремента метиленовой группы и низких констант распределения ДМСО является наиболее эффективным и одновременно селективным растворителем для извлечения каннабиноидов и отделения их от гидрофобных матричных компонентов при пробоподготовке объектов, содержащих данные аналиты. Однако в настоящей работе ДМСО, так же как и ДМФА, не применялся для пробоподготовки ввиду того, что эти растворители необходимо полностью удалять из экстрактов перед газохроматографическим анализом из-за возможной порчи хроматографической колонки вследствие растворения или смывания ими неподвижной жидкой фазы. Но так как ДМСО и ДМФА являются труднолетучими, то удаление их упариванием без потери аналитов представляется сложной задачей. Использованию же экстракции гексаном для выделения аналитов из нелетучих растворителей после предварительного разбавления водой может препятствовать образование эмульсий.

В свою очередь, применение гликолей в качестве экстрагентов, помимо их еще меньшей летучести, затруднено высокой вязкостью, что требует увеличения времени экстракции при извлечении целевых соединений из анализируемых объектов и приводит к медленному разделению фаз после экстракции. С практической точки зрения предпочтительнее использовать летучие растворители, которые можно легко упарить при невысокой температуре, – ацетонитрил или метанол. Ацетонитрил за счет более высокой величины инкремента метиленовой группы и его апротонного характера является более селективным растворителем, чем метанол. По этой причине ацетонитрильный экстракт будет содержать значительно меньше примесей как гидрофобной, так и гидрофильной природы (белков, углеводов, аминокислот, жиров и т. д.).

На основе полученных данных разработана следующая методика определения каннабиноидов в образцах растительного происхождения.

1. На лабораторных весах взвешивают 0,2 г образца, содержащего продукты конопли.

2. Образец помещают в пробирку, добавляют 2 мл ацетонитрила, а затем нагревают до кипения на спиртовке.

3. Полученный экстракт охлаждают, переносят в другую пробирку и промывают 0,5 мл гексана путем встряхивания в течение 30 с для удаления гидрофобных примесей. При этом потери каннабиноидов в соответствии с их константами распределения не превышают 5 %. Ацетонитрильный слой отделяют, переносят в другую пробирку и упаривают досуха.

4. К сухому остатку добавляют воду и гексан в соотношении 1 : 1 и энергично встряхивают в течение 2–3 мин. В водный слой переходят гидрофильные матричные компоненты, а в гексановый слой количественно переходят каннабиноиды. Гексановый слой отбирают и анализируют методом ГХ-МС.

Данная методика была апробирована на товаре, заявленном как смесь зеленого чая и конопли. Эта смесь поступила на экспертизу в таможенную лабораторию Государственного института повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь.

Для сравнения степени извлечения каннабиноидов из упомянутого выше объекта и очистки экстрактов от матричных компонентов была проведена аналогичная вышеизложенной пробоподготовка с использованием в качестве экстрагента 95 % (по объему) водного раствора метанола вместо ацетонитрила. Полученные хроматограммы представлены на рис. 2.

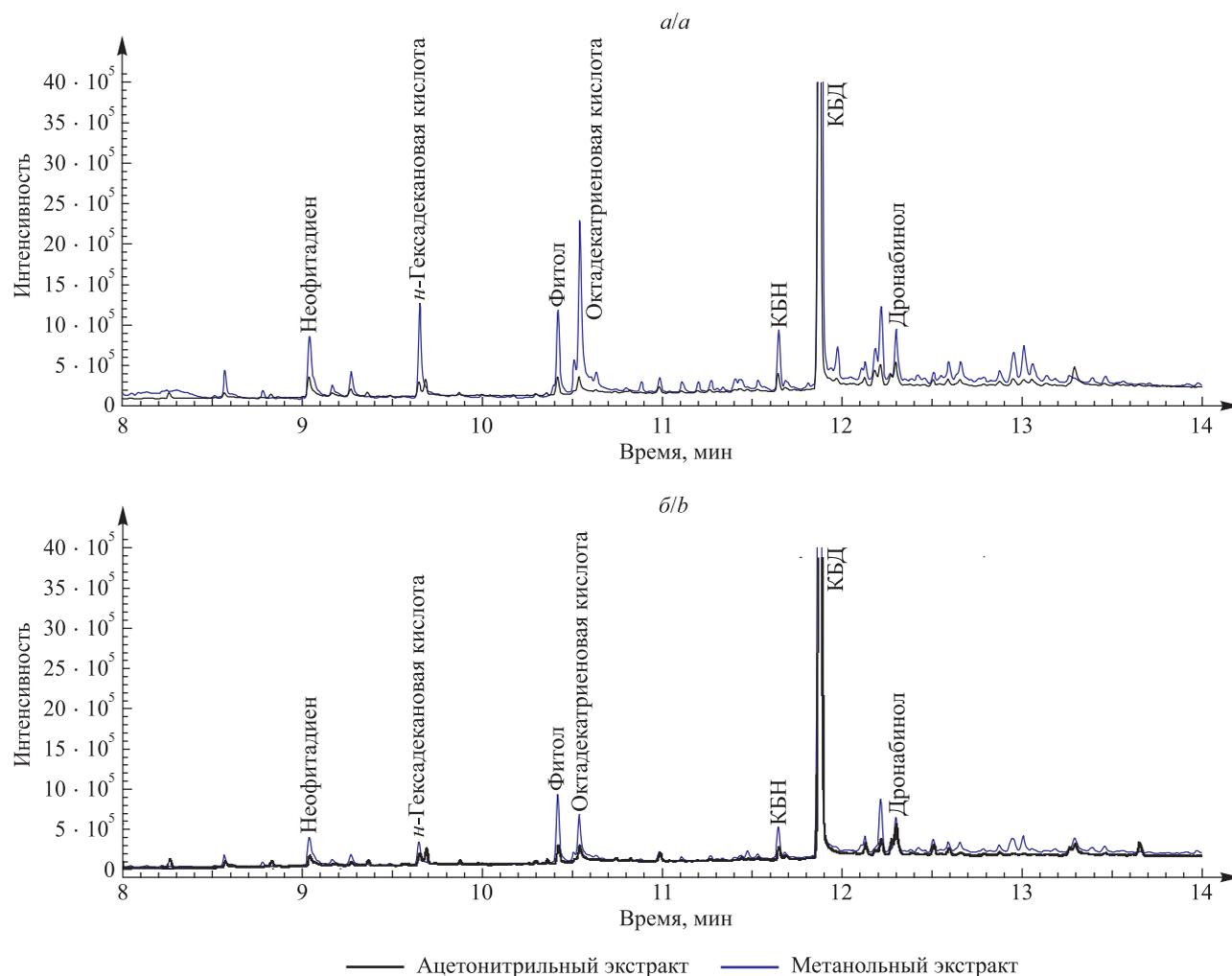


Рис. 2. Наложенные хроматограммы ацетонитрильного и метанольного экстрактов смеси зеленого чая и конопли до экстракционной очистки (а) и после очистки и перевода аналитов в гексан по разработанной методике пробоподготовки (б)

Fig. 2. Overlaid chromatograms of acetonitrile and methanol extracts of a mixture of green tea and hemp before extraction purification (a) and after purification and transfer of analytes to hexane using the developed sample preparation method (b)

Из рис. 2, а, и рис. 3 видно, что исходный ацетонитрильный экстракт «чище» метанольного, хотя и извлекает меньше изученных каннабиноидов. Метанол экстрагирует больше смол, хлорофилла, полярных органических соединений из исходного образца, что проявляется на хроматограмме в виде более многочисленных и интенсивных пиков матричных компонентов. Очистка экстрактов по предложенной

методике пробоподготовки с переводом каннабиноидов в гексан позволяет снизить число и интенсивность пиков матричных компонентов на хроматограмме (см. рис. 2, б). При этом сохраняется возможность анализировать экстракты исследуемых объектов на содержание каннабиноидов.

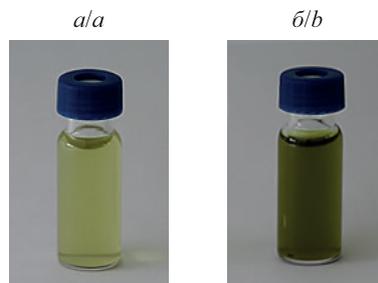


Рис. 3. Фотографии ацетонитрильного (а) и метанольного (б) экстрактов анализируемого объекта

Fig. 3. Photographs of acetonitrile (a) and methanol (b) extracts of the analysed object

Заключение

Таким образом, представленная методика пробоподготовки позволяет эффективно очистить исследованный растительный образец от матрицы, что показано на рис. 2. На первом этапе пробоподготовки с использованием систем гексан – ацетонитрил или гексан – 95 % (по объему) водный раствор метанола отделяются гидрофобные соединения, которые переходят в гексановый слой. На втором этапе происходит отделение гидрофильных соединений с помощью системы гексан – вода. Разработанная методика может применяться для пробоподготовки растительных образцов при анализе на содержание каннабиноидов.

Значения констант распределения, полученные в данной работе, могут быть использованы для разработки методик определения каннабиноидов и в других объектах, содержащих большое количество жиров и гидрофильных примесей.

Библиографические ссылки

1. United Nations Office on Drugs and Crime. *Recommended methods for the identification and analysis of cannabis and cannabis products* [Internet]. New York: United Nations; 2009 [cited 2024 February 20]. VI, 50 p. Available from: https://www.unodc.org/documents/scientific/ST-NAR-40-Ebook_1.pdf.
2. Заяц МФ. *Новые подходы в применении экстракции при определении микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды хроматографическими методами*. Минск: БГУ; 2019. 355 с.
3. Лещев СМ, Михнюк ОН, Крыжный КД, Заяц МФ. Применение высаливания для извлечения гидрофильных физиологически активных веществ из водных растворов для их дальнейшего хроматографического определения. *Аналитика и контроль*. 2019;23(4):494–500. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.004.
4. Moffat AC, Osselton MD, Widdop B, editors. *Clarke's analysis of drugs and poisons: in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material*. 4th edition. London: Pharmaceutical Press; 2011. 2 volumes.
5. Лещев СМ. *Экстракционные системы на основе полярных неводных растворителей и их применение для разделения и анализа гидрофобных органических веществ* [диссертация]. Минск: [б. и.]; 1995. 306 с.
6. Заяц МФ. *Экстракционная пробоподготовка при хроматографическом определении следовых количеств органических токсикантов* [диссертация]. Минск: [б. и.]; 2021. 355 с.
7. Лещев СМ, Синькевич АВ. Сравнительная оценка сольватирующей способности растворителей различной природы по отношению к конденсированным ароматическим углеводородам. *Журнал прикладной химии*. 2003;76(9):1522–1527. EDN: PAMEXF.
8. Лещев СМ, Зайдель АВ, Заяц МФ. Метод групповых инкрементов как способ обобщения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов. 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. 135–151.

References

1. United Nations Office on Drugs and Crime. *Recommended methods for the identification and analysis of cannabis and cannabis products* [Internet]. New York: United Nations; 2009 [cited 2024 February 20]. VI, 50 p. Available from: https://www.unodc.org/documents/scientific/ST-NAR-40-Ebook_1.pdf.
2. Zayats MF. *Novye podkhody v primeneniі ekstraktsii pri opredelenii mikrokolichestv pestitsidov v sel'skokhozyaistvennoi produktsii i ob'ektakh okruzhayushchei sredy khromatograficheskimi metodami* [New approaches to the use of extraction in determining microquantities of pesticides in agricultural products and environmental objects using chromatographic methods]. Minsk: Belarusian State University; 2019. 355 p. Russian.

3. Leschev SM, Mikhniuk ON, Kryzhny KD, Zayats MF. The use of salting out for the extraction of hydrophilic biologically active substances from the aqueous solutions for their further chromatographic determination. *Analytics and Control*. 2019;23(4):494–500. Russian. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.004.

4. Moffat AC, Osselton MD, Widdop B, editors. *Clarke's analysis of drugs and poisons: in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material*. 4th edition. London: Pharmaceutical Press; 2011. 2 volumes.

5. Leschev SM. *Ekstraktsionnye sistemy na osnove polyarnykh nevodnykh rastvoritelei i ikh primeneniye dlya razdeleniya i analiza gidrofobnykh organicheskikh veshchestv* [Extraction systems based on polar non-aqueous solvents and their application for the separation and analysis of hydrophobic organic substances] [dissertation]. Minsk: [s. n.]; 1995. 306 p. Russian.

6. Zayats MF. *Ekstraktsionnaya probopodgotovka pri khromatograficheskom opredelenii sledovykh kolichestv organicheskikh toksikantov* [Extraction sample preparation for chromatographic determination of trace amounts of organic toxicants] [dissertation]. Minsk: [s. n.]; 2021. 355 p. Russian.

7. Leschev SM, Sin'kevich AV. [Comparative assessment of the solvating ability of solvents of various natures in relation to condensed aromatic hydrocarbons]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2003;76(9):1522–1527. Russian. EDN: PAMEXF.

8. Leschev SM, Zaidel' AV, Zayats MF. [The group increment method as a way to summarise data on the extraction of organic substances and assess the influence of intramolecular effects on their extraction from aqueous solutions]. 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. 135–151. Russian.

Получена 13.06.2024 / исправлена 01.07.2024 / принята 01.07.2024.
Received 13.06.2024 / revised 01.07.2024 / accepted 01.07.2024.

УДК 546.03.05 + 535-15

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ КЕТОИМИНАТА ВАНАДИЯ(III) И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ВАНАДИЯ(III) И ВАНАДИЛА

Н. Н. КОСТЮК¹⁾, Т. А. ДИК¹⁾, А. Р. ЦЫГАНОВ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом электрохимического синтеза получены кетоиминат ванадия(III) $[V(CH_3C(N)C(H)C(O)CH_3)_3]$, ацетилацетонат ванадия(III) $[V(CH_3C(O)C(H)C(O)CH_3)_3]$ и ацетилацетонат ванадила $[VO(CH_3C(O)C(H)C(O)CH_3)_2]$. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что в результате электролиза произошло формирование квазиароматического металлоцикла – основного структурного элемента хелата. Периферийные метильные группы кетоимината и ацетилацетона не подверглись трансформации под воздействием электрического тока.

Ключевые слова: ацетилацетон; кетоиминат ванадия(III); ацетилацетонат ванадия(III); ацетилацетонат ванадила; хелат; ИК-спектр; полоса поглощения.

IR SPECTRAL ASSAY OF THE VANADIUM(III) KETIMINATE AND VANADIUM(III) AND VANADYL ACETYLACETONATES

N. N. KOSTYUK^a, T. A. DICK^a, A. R. TSYHANAU^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: T. A. Dick (dick@bsu.by)

Образец цитирования:

Костюк НН, Дик ТА, Цыганов АР. Анализ спектров ИК-поглощения кетоимината ванадия(III) и ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:61–69.
EDN: MWCMP0

For citation:

Kostyuk NN, Dick TA, Tsyhanau AR. IR spectral assay of the vanadium(III) ketiminate and vanadium(III) and vanadyl acetylacetonates. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:61–69. Russian.
EDN: MWCMP0

Авторы:

Николай Николаевич Костюк – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории прикладной механики кафедры теоретической и прикладной механики механико-математического факультета.

Татьяна Алексеевна Дик – доктор физико-математических наук; ведущий специалист деканата механико-математического факультета.

Александр Риммович Цыганов – доктор сельскохозяйственных наук, кандидат химических наук, академик НАН Беларуси, профессор; профессор кафедры физической, коллоидной и аналитической химии факультета технологии органических веществ.

Authors:

Nikolai N. Kostyuk, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of applied mechanics, department of theoretical and applied mechanics, faculty of mechanics and mathematics.
nncostyuk@bsu.by

Tatiana A. Dick, doctor of science (physics and mathematics); leading specialist at the dean's office of the faculty of mechanics and mathematics.
dick@bsu.by

Alexander R. Tsyhanau, doctor of science (agricultural science), PhD (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; professor at the department of physical, colloidal and analytical chemistry, faculty of organic substances technology.
tzigjanov@belstu.by

Abstract. Vanadium(III) ketiminate $[V(CH_3C(N)C(H)C(O)CH_3)_3]$, vanadium(III) acetylacetonate $[V(CH_3C(O)C(H)C(O)CH_3)_3]$ and vanadyl acetylacetonate $[VO(CH_3C(O)C(H)C(O)CH_3)_2]$ were obtained by electrochemical synthesis. Based on IR spectroscopy data, it was established that as a result of electrolysis, the formation of a quasi-aromatic metallocycle, the main structural element of the chelate, took place. The peripheral methyl groups of ketiminate and acetylacetonate did not undergo transformation under the influence of electric current.

Keywords: acetylacetonate; vanadium(III) ketiminate; vanadium(III) acetylacetonate; vanadyl acetylacetonate; chelate; IR spectrum; absorption band.

Введение

В настоящее время соединения ванадия широко применяются в промышленности в качестве легирующих компонентов износостойких и коррозионно-стойких сталей и сплавов, способных функционировать в агрессивных средах, а также при высоких температурах. В технологиях порошковой металлургии ванадий используют для изготовления постоянных магнитов. Последние два десятилетия в металлургической, судостроительной, автомобильной, аэрокосмической и химической промышленности, в ядерной энергетике при изготовлении катализаторов, автономных источников электропитания, систем вентиляции и отопления и других изделий все большее применение находит фольга из ванадия [1]. Использование фольги из ванадия позволяет в значительной степени экономить этот достаточно дорогостоящий металл.

Гораздо большим потенциалом для экономии ванадия обладают пленки и покрытия, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (*chemical vapor deposition, CVD*). Для синтеза ванадиевых пленок и покрытий CVD-методом ранее использовался галогенидно-водородный метод разложения при температуре испарения исходных галогенидов ванадия 600–900 °С и нагреве подложки до 1100–1300 °С. В настоящее время более перспективным считается карбонильный метод разложения с применением вакуума (1–10 Па). В качестве исходных веществ для реализации CVD-метода пытались также использовать циклопентадиенильные и бисареновые соединения ванадия. Однако все методы имеют определенные недостатки. Так, при галогенидно-водородном методе разложения и при использовании циклопентадиенильных и бисареновых соединений ванадия выделяются агрессивные газы (иод и иодоводород), продукты пиролиза циклопентадиена, бензола, толуола и др. В результате термического разложения карбониллов ванадия выделяется также угарный газ. Покрытия и пленки из металлического ванадия, полученные данными методами, содержат примеси оксидов и карбидов металла [2].

Альтернативными прекурсорами для получения ванадиевых пленок и покрытий CVD-методом являются β-дикетонаты ванадия [2; 3]. Они способны переходить в газовую фазу при умеренно высоких температурах (до 300 °С) без разложения, а также нечувствительны (в отличие от карбониллов, циклопентадиенилов и бисареновых соединений ванадия) к влаге воздуха. Кроме того, β-дикетонаты ванадия используются в качестве катализаторов при полимеризации пропилена при низких температурах (до –65 °С) [4]. С их помощью также проводят сополимеризацию этилена с пропиленом.

Одними из наиболее эффективных методов получения β-дикетонатов переходных металлов являются одностадийный электрохимический синтез [5; 6], позволяющий получать хелаты металлов высокой степени чистоты [5], и гомофазный метод, базирующийся на реакциях обмена лигандами в растворах [2]. Синтез β-дикетонатов металлов методами обменных реакций в растворах требует дополнительной очистки целевого продукта: либо многократной перекристаллизации его из органических растворителей, либо вакуумной сублимации [3], что значительно снижает выход целевого продукта. В то же время электрохимический метод синтеза позволяет получать β-дикетонаты переходных металлов с выходом по металлу более 100 % и гарантированно высокой степенью чистоты [5–7]. Однако применение электролиза для получения хелатов переходных металлов требует повышенного контроля за состоянием лиганда (β-дикетона) в связи с тем, что по ходу проведения электролиза возможна трансформация лиганда как за счет вовлечения в электролиз периферийных групп, так и за счет отщепления второго протона в γ-положении с последующей димеризацией β-дикетона [8]. В качестве контрольного метода исследования состояния лиганда можно использовать ИК-спектральный метод анализа, позволяющий получать исчерпывающую информацию как об образовании квазиароматического металлоцикла, так и о состоянии периферийных групп β-дикетона [9–14].

Целью настоящей работы является электрохимическое получение кетоимината ванадия(III) и ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила, а также их детальное исследование методом ИК-спектроскопии для контроля процесса комплексообразования: формирования основного координационного узла квазиароматического металлоцикла и состояния периферийных метильных групп лигандов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных лигандов использовались ацетилацетон (2,4-пентандион, Hacac , $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) и кетоиминат (2-имино-4-пентанон, Hkimi , $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}$) компаний *Merk* (Германия) или *Aldrich Chemical* (США), которые перегонялись непосредственно перед проведением электролиза.

При синтезе ацетилацетоната и кетоимината ванадия(III) и ацетилацетоната ванадила в качестве растворителей применяли дистиллированную воду или бидистиллят, ацетонитрил квалификации «для хроматографии», бензол и дихлорметан квалификации «ч. д. а.». Ацетонитрил дополнительно перегоняли над осушителями непосредственно перед экспериментом.

Электролиз проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке при постоянном токе от стабилизированного источника питания в инертной атмосфере (аргон) или при барботировании осушенным воздухом в потенциометрическом режиме при напряжении 3 В. В качестве электролита использовали раствор 0,1 моль/л бромида тетраэтиламмония и 1 моль/л ацетилацетона или кетоимината в ацетонитриле. Анодом служила пластина из ванадия марки ВнМ-2 (чистота металла более 99 %), катодом – пластина из никеля. Температура электролита поддерживалась равной $(40 \pm 0,5)$ °С с помощью термостата U-15 (Германия). Полученные ацетилацетонаты ванадия(III) и ванадила, а также кетоиминат ванадия(III) после упаривания на роторном испарителе реакционной смеси экстрагировали бензолом или смесью бензола и дихлорметана в соотношении 1 : 1 и повторно перекристаллизовывали из дихлорметана.

ИК-спектры в интервале частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре *Specord 75IR* (*Analytik Jena*, Германия). Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия и суспензий в вазелиновом масле.

Содержание ванадия в полученных соединениях определяли гравиметрическим методом. Весовая форма – V_2O_5 . Анализ на содержание углерода и водорода осуществляли по методу Прегля. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа ацетилацетоната и кетоимината ванадия(III) и ацетилацетоната ванадила

Table 1

Results of elementary analysis of vanadium(III) acetylacetonate and ketiminate and vanadyl acetylacetonate

Формула хелата	Брутто-формула	Содержание V, %		Содержание C, %		Содержание H, %	
		Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$\text{V}(\text{acac})_3$	$\text{VC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	14,57	14,63	51,37	51,73	6,69	6,08
$\text{V}(\text{kimi})_3$	$\text{VC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$	14,84	14,88	52,48	52,64	6,31	6,18
$\text{VO}(\text{acac})_2$	$\text{VC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$	19,15	19,21	45,84	45,30	5,47	5,32

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены значения колебательных частот ИК-спектров ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила. Отнесение наблюдаемых полос поглощения проводилось на основании данных, изложенных в расчетных статьях [9–13]. В работе [13] была изучена роль кинематических факторов в формировании валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ в β -дикетонатных комплексах. В частности, показано, что частоты колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ оказались слабочувствительными к изменению длины координационной связи металл – кислород хелата. Аналогичный результат получен при исследовании частот колебаний $\nu(\text{CO})$. Установлено, что не изменяются также частоты колебаний периферийных групп. На основании этого можно сделать вывод о корректности использования данных расчетных статей, описывающих, например, спектральное поведение хелатов меди, золота и хрома [9; 10; 14], для отнесения частот колебаний в ИК-спектрах ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила, а также кетоимината ванадия(III). Основным структурным узлом β -дикетонатного координационного соединения является шестичленный квазиароматический металлоцикл, имеющий сопряжение типа $\pi\text{--}\pi$ и характеризующийся тем, что делокализация общего электрона не распространяется на атом металла [15; 16].

На рисунке изображена обобщенная структурная формула *трис*-ацетилацетоната ванадия на основании данных, представленных в работах [9–14].

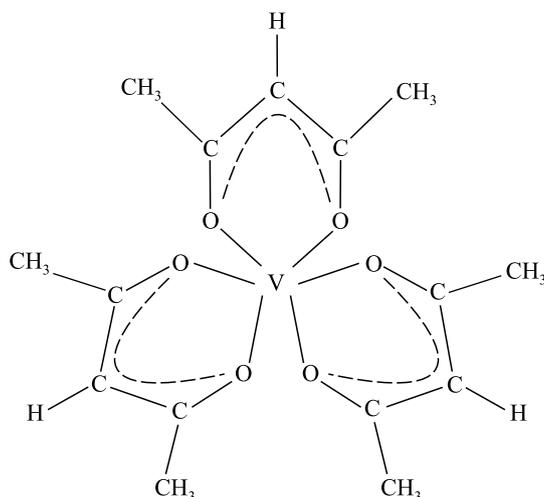
Значения колебательных частот в ИК-спектрах
ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила и их отнесение

Table 2

Values of vibrational frequencies in the IR spectra
of vanadium(III) and vanadyl acetylacetonates and their assignment

Колебательные частоты V(acac) ₃ , ν, см ⁻¹	Отнесение	Колебательные частоты VO(acac) ₂ , ν, см ⁻¹	Отнесение
2995 пл.	ν(CH) _{CH₃}	3000 о. сл.	ν(CH) _{CH₃}
2975 сл.		2973 о. сл.	
2923 сл.		2928 о. сл.	
–	–	1585 пл.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ(CH ₃)
1568 о. с.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ(CH ₃)	1560 пл.	δ(CH ₃)
1556 пл.	δ(CH ₃)	1550 о. с.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ(CH ₃)
1539 пл.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ(CH ₃)	1530 о. с.	
1518 о. с.		–	–
1505 пл.		1505 пл.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ(CH ₃)
–	–	1455 пл.	δ(CH ₃)
1422 сл.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + ν(CC) + δ(CCHγ)	1418 ср.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + ν(CC) + δ(CCHγ)
–	–	1390 пл.	δ(CH ₃)
1380 с.	ν(CC) _{ch} + δ(CH ₃) + δ(CCH ₃)	1373 с.	ν(CC) _{ch} + δ(CH ₃) + δ(CCH ₃)
1358 с.	δ(CH ₃) + δ _{ch}	1357 с.	δ(CH ₃) + δ _{ch}
1274 ср.	ν(CC) _{ch} + ν(CC) + δ _{ch}	1284 ср.	ν(CC) _{ch} + ν(CC) + δ _{ch}
1180 о. сл.	ν(CO) + ν(CC) + δ(CCHγ)	1190 сл.	ν(CO) + ν(CC) + δ(CCHγ)
1025 с.	ν(CC) + δ(CH ₃) (качание)	1022 ср.	ν(CC) + δ(CH ₃) (качание)
1020 пл.	ν(CC) + δ(CH ₃)	–	–
–	–	999 о. с.	ν(VO) (ванадил)
933 ср.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ _{ch}	939 с.	ν(CC) _{ch} + ν(CO) + δ _{ch}
801 сл.	δ(CHγ) (внепл.) + δ _{ch}	800 с.	δ(CHγ) (внепл.) + δ _{ch}
791 о. сл.		791 ср.	
773 ср.		–	
690 пл.	ν(VO) + ν(CO) + δ(CCH ₃)	687 с.	ν(VO) + ν(CO) + ν(CC) + δ(CCH ₃)
668 ср.	ν(VO) + δ _{ch} (внепл.)	–	–
660 пл.	δ(CCH ₃) + δ _{ch} (внепл.)	660 сл.	δ(CH ₃) + δ _{ch} (внепл.)
612 о. сл.	ν(VO) + δ(CCH ₃)	612 ср.	ν(VO) + δ(CCH ₃)
590 сл.	δ(CCH ₃) + δ _{ch} (внепл.)	–	–
575 о. сл.	ν(VO) + δ _{ch}	565 сл.	ν(VO) + δ _{ch}
492 сл.		489 о. с.	
475 о. сл.		–	
450 с.	ν(VO) + δ(CCH ₃)	467 о. сл.	ν(VO) + δ(CCH ₃)
442 сл.	ν(VO) + ν(CC) + δ(CCH ₃) + δ _{ch}	–	–
420 сл.	ν(VO) + δ _{ch}	427 сл.	ν(VO) + δ _{ch}

Примечание. Обозначение интенсивности: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. с. – очень сильная, о. сл. – очень слабая. Обозначение колебаний: ν – валентные, δ – деформационные, внепл. – внеплоскостные. Другие обозначения: пл. – плечо, ch – хелат.



Структурная формула *трис*-ацетилацетоната ванадия
The structural formula of *tris*-acetylacetonate vanadium

В области частот $3000\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2) для ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила наблюдается ряд слабых или очень слабых полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$. Данные колебания имеют выраженную степень характеристичности (от 99 до 100 %) [10].

Полосы поглощения валентных колебаний CС- и СО-связей квазиароматического металлоцикла ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила наблюдаются в интервале частот $1585\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Все они имеют смешанный характер: кроме валентных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$, свой вклад в них вносят деформационные колебания $\delta(\text{CH}_3)$. Для полос поглощения с максимумами 1568 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 1550 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) вклад деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$ может составлять 40 %, а суммарный вклад деформационных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$ – 51 % [10]. Полосы поглощения с максимумами частот 1556 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 1560 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) являются практически характеристическими, так как вклад деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$ составляет 82 %. Полосы поглощения с максимумами 1518 и 1505 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 1530 и 1505 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) имеют смешанный характер, причем суммарный вклад валентных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$ составляет 34 %, а вклад деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$ – 60 %. В ИК-спектре ацетилацетоната ванадила наблюдается полоса поглощения с максимумом 1455 см^{-1} , полностью принадлежащая к деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_3)$. Аналогичная полоса поглощения в спектре ацетилацетоната ванадия(III) не наблюдается (см. табл. 2) [10]. Полосы поглощения с максимумами 1422 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 1418 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) на 43 % состоят из валентных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$, на 18 % – из валентных колебаний $\nu(\text{CC})$ метильных групп и квазиароматического металлоцикла, на 23 % – из деформационных колебаний $\delta(\text{CCH}_3)$.

Как видно из представленной спектральной картины, основные полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$ квазиароматического металлоцикла лежат ниже 1585 см^{-1} , что свидетельствует о наличии сильного батохромного сдвига частот (более 100 см^{-1}) в связи с образованием хелатного координационного узла. Полос поглощения валентных колебаний СО-связей ацетилацетона в ИК-спектрах обоих соединений не наблюдается. Данный факт позволяет сделать вывод об отсутствии в составе полученных хелатов нейтрального ацетилацетона.

Полоса поглощения с максимумом 1390 см^{-1} в ИК-спектре ацетилацетоната ванадила на 79 % обусловлена деформационными колебаниями $\delta(\text{CH}_3)$. Как и полоса поглощения с максимумом 1455 см^{-1} , полоса поглощения с максимумом 1390 см^{-1} в ИК-спектре комплекса ванадила не имеет аналога в ИК-спектре комплекса ванадия(III). В более низкочастотной области спектров обоих соединений вплоть до 400 см^{-1} характеристических полос поглощения не наблюдается: для ацетилацетоната ванадия(III) характеристичность составляет менее 13 %, а для ацетилацетоната ванадила – чуть более 22 %.

В результате расчета нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии по естественным колебательным координатам для полос поглощения с максимумом 1380 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 1373 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) вклад деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$ составляет 52 %, вклад деформационных колебаний δ_{ch} – 33 %, вклад валентных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ – 13 % [12]. В дальнейшем при продвижении в низкочастотную область спектра вклад валентных колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$ заметно уменьшается. Так, в ИК-спектре ацетилацетоната ванадия(III) для полосы поглощения с максимумом 1274 см^{-1}

вклад колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ падает до 13 %, а вклад колебаний $\nu(\text{CC})$ возрастает до 51 %. Для полосы поглощения с максимумом 1180 см^{-1} вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ составляет 14 %, в то время как вклад деформационных колебаний $\delta(\text{CCH})$ достигает 74 %. Аналогичная спектральная картина наблюдается для ацетилацетоната ванадила для полос поглощения с максимумами 1284 и 1190 см^{-1} соответственно.

В полосы поглощения с максимумами 1025 и 1020 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 1022 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) основной вклад (до 95 %) вносят деформационные колебания $\delta(\text{CH}_3)$ [10].

В спектре ацетилацетоната ванадила присутствует очень сильная полоса поглощения с максимумом 999 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям $\nu(\text{VO})$ ванадила [3].

Полосы поглощения для ацетилацетоната ванадия(III) и ацетилацетоната ванадила с максимумами 933 и 939 см^{-1} соответственно носят смешанный характер и состоят главным образом из валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ (на 23 %) и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ (на 43 %) [10].

Серии полос поглощения в интервале частот $800\text{--}770 \text{ см}^{-1}$ для обоих хелатов также носят смешанный характер и состоят из внеплоскостных деформационных колебаний $\delta(\text{CH})$ и деформационных колебаний δ_{ch} .

В низкочастотной области спектра, начиная с 670 см^{-1} и ниже, наблюдается серия полос, принадлежащих в том числе к валентным колебаниям $\nu(\text{VO})$. Так, вклад колебаний $\nu(\text{VO})$ в полосы поглощения с максимумом 690 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия(III)) и 687 см^{-1} (ацетилацетонат ванадила) составляет 17 %. При продвижении по спектру в более низкочастотную область их вклад возрастает. Так, например, для полос поглощения с максимумами 450 и 442 см^{-1} (ацетилацетонат ванадия (III)) вклад валентных колебаний $\nu(\text{VO})$ достигает 49 и 45 % соответственно.

В табл. 3 представлены значения колебательных частот в ИК-спектре кетоимината ванадия(III) и их отнесение. В области частот $3005\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$ присутствуют пять характеристических полос, из которых две первые полосы относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CH})$. Три другие полосы поглощения принадлежат к валентным колебаниям $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$. В ИК-спектре кетоимината ванадия(III), кроме упомянутых выше пяти полос поглощения, характеристической является еще только одна полоса поглощения с максимумом 1374 см^{-1} . Она относится к деформационным колебаниям $\delta(\text{HCH})$ метильных групп. При этом степень ее характеристичности составляет 95 % [14]. В целом в ИК-спектре кетоимината ванадия(III) количество характеристических полос поглощения не превышает 20 % (см. табл. 3).

Таблица 3

Значения колебательных частот
в ИК-спектре кетоимината ванадия(III) и их отнесение

Table 3

Values of vibrational frequencies in the IR spectrum
of vanadium(III) ketiminate and their assignment

Колебательные частоты $\nu(\text{кими})_3$, $\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение
3003 сл.	$\nu(\text{CH})$
2975 о. сл.	
2965 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
2925 о. сл.	
2860 сл.	
1590 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{CCC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_3)$
1565 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$
1555 о. с.	
1533 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}) + \delta(\text{CH}_3)$
1518 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$
1504 пл.	
1418 ср.	$\delta(\text{CH}) + \delta_{\text{ch}}$
1413 пл.	
1374 о. с.	$\delta(\text{HCH})$

Окончание табл. 3
Ending of the table 3

Колебательные частоты $\nu(\text{кiмi})_3$, ν , см^{-1}	Отнесение
1359 о. с.	$\delta(\text{CH}_3) + \delta_{\text{ch}}$
1340 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{HCH}) + \delta(\text{CCH})$
1287 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{HCH}) + \delta_{\text{ch}}$
1189 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{HCH}) + \delta(\text{CCH}) + \delta(\text{CH}\gamma)$
1026 с.	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) + \delta_{\text{ch}}$ (внепл.) + $\delta(\text{CH}_3)$ (качание)
1000 с.	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_3)$ (качание)
945 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN}) + \delta_{\text{ch}}$
939 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$
800 с.	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH}_3)$
792 ср.	$\delta(\text{CCH}) + \delta(\text{CH}\gamma)$
687 с.	$\nu(\text{VO}) + \nu(\text{VN}) + \delta(\text{CCH}) + \delta_{\text{ch}}$
662 сл.	$\delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}\gamma)$ (внепл.) + δ_{ch} (внепл.)
613 ср.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH}_3) + \delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CCH})$
565 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$ (внепл.) + $\delta(\text{CCH})$
489 о. с.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{CCH}_3)$
467 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_3)$

В интервале частот 1600–1500 см^{-1} присутствует серия полос поглощения, сформированная преимущественно валентными колебаниями $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ квазиароматического металлоцикла. При этом полосы поглощения с максимумами 1565; 1555; 1518 и 1504 см^{-1} имеют составной характер и принадлежат к упомянутым выше трем типам колебаний. Значения вкладов разных типов колебаний в полосы поглощения с перечисленными максимумами частот варьируются в следующих пределах: $\nu(\text{CO})$ – от 11 до 37 %, $\nu(\text{CN})$ – от 17 до 47 %, $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ – от 31 до 47 %. Аналогичная серия полос поглощения, сформированная этими тремя типами колебаний, лежит в области 950–930 см^{-1} , при этом вклад колебаний $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ составляет 40 %, вклад колебаний $\nu(\text{CO})$ – 14 %, вклад колебаний $\nu(\text{CN})$ – 13 %. Наличие сложного контура полос поглощения, который проявляется дополнительно в виде плечей, может быть обусловлено присутствием различных надмолекулярных структур, формируемых в результате дативного взаимодействия ванадия с атомами кислорода и азота, принадлежащими координационным узлам, образованным соседними атомами металла [14].

Согласно расчетным данным [14] ниже 705 см^{-1} в большинство наблюдаемых полос поглощения будут вносить свой вклад валентные колебания $\nu(\text{VN})$ и $\nu(\text{VO})$. Однако оценить количественно этот вклад не представляется возможным, так как при формировании данного типа связи преимущественную роль будет играть не распределение потенциальной энергии по естественным колебательным координатам, а соотношение склонности металла-комплексообразователя к жесткому или мягкому типу взаимодействия с лигандами в рамках концепции ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований).

Таким образом, в ИК-спектрах ацетилацетоната и кетоимината ванадия(III) и ацетилацетоната ванадила наблюдаются все типы полос, характерные для ацетилацетонатов меди, золота и хрома [9–12; 14]. Об образовании квазиароматического металлоцикла свидетельствует батохромный сдвиг частот $\nu(\text{CO})$ ацетилацетона, который составляет более 100 см^{-1} . В интервале частот 1570–1410 см^{-1} валентные колебания квазиароматического металлоцикла представлены сериями полос поглощения, основной вклад в которые вносят проявляющиеся попарно валентные колебания $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ и $\nu(\text{CO})$, а для кетоимината ванадия еще и валентные колебания $\nu(\text{CN})$, что является характерным для ацетилацетонатов переходных металлов [3; 9–12]. Наличие валентных колебаний $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$, проявляющихся в интервале частот 3000–2900 см^{-1} , свидетельствует об отсутствии какой-либо их трансформации под действием электрического тока. Дополнением и подтверждением для данного вывода служит проявление деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$, которые не только вносят вклад в образование ряда полос поглощения в ИК-спектре, но и присутствуют в качестве характеристических полос в спектрах всех трех соединений.

Заклучение

В результате детального рассмотрения ИК-спектров кетоимината ванадия(III) и ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила можно сделать вывод об образовании квазиароматических хелатных циклов. Основной координационный узел для ацетилацетоната ванадия(III) состоит из трех квазиароматических металлоциклов (см. рисунок), а для ацетилацетоната ванадила – из двух квазиароматических металлоциклов. Показано, что под действием электрического тока не наблюдается каких-либо трансформаций периферийных метильных групп.

Библиографические ссылки

1. Чапала ЮИ. *Ванадий: свойства и применение* [Интернет]. Москва: Метотехника; 2018 [процитировано 21 марта 2024 г.]. 28 с. Доступно по: https://www.metotech.ru/articles/art_vanadiy_2.pdf.
2. Сыркин ВГ. *CVD-метод. Химическая паровая металлзация*. Москва: Наука; 2000. 496 с.
3. Malkerova IP, Makarevich AM, Alikhanyan AS, Kuz'mina NP. Volatility and thermal stability of vanadyl β -diketonate complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(6):818–821. DOI: 10.1134/S0036023617060134.
4. Ma Y, Reardon D, Gambarotta S, Yap G, Zahalka H, Lemay C. Vanadium-catalyzed ethylene – propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in Ziegler – Natta polymerization promoted by $(\beta$ -diketonate)₃V. *Organometallics*. 1999;18(15):2773–2781. DOI: 10.1021/om9808763.
5. Kostyuk NN, Dick TA. Synthesis of ultrapure copper chelates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2020;90(11):2141–2146. DOI: 10.1134/S1070363220110195.
6. Скопенко ВВ, Гарновский АД, Кокозей ВН, Кужаров АС, Гохон-Зоррилла Г, Бурлов АС и др. *Прямой синтез координационных соединений*. Скопенко ВВ, редактор. Киев: Вентури; 1997. 176 с.
7. Гарновский АД, Харисов БИ, Гохон-Зоррилла Г, Гарновский ДА. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов. *Успехи химии*. 1995;64(3):215–236.
8. Костюк НН, Дик ТА, Требников АГ. Анодное окисление металлического гадолиния в присутствии теноилтрифторацетона. *Журнал прикладной химии*. 2006;79(1):77–81. EDN: HSTQRR.
9. Краденов КВ, Колесов БА. *Анализ нормальных колебаний β -дикетонатов меди(II)*. Новосибирск: [б. и.]; 1986. 41 с.
10. Краденов КВ, Колесов БА. *Расчет распределения колебательной энергии по естественным координатам на примере β -дикетонатов меди(II)*. Новосибирск: [б. и.]; 1986. 28 с.
11. Краденов КВ, Колесов БА, Игуменов ИК. Влияние лигандных заместителей на колебания и силовую постоянную координационной связи в β -дикетонатах меди(II). *Координационная химия*. 1987;13(9):1178–1187.
12. Слабженников СН, Денисенко ЛА, Литвинова ОБ, Вовна ВИ. Расчет нормальных колебаний комплекса *трис*-ацетилацетоната хрома. *Координационная химия*. 2000;26(2):105–111.
13. Дик ТА, Костюк НН, Умрейко ДС. Роль кинематических факторов в формировании CO-, CC-колебаний в β -дикетонатных металлокомплексах. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1991;54(5):736–739.
14. Краденов КВ, Колесов БА. *Анализ нормальных колебаний комплексов $(CH_3)_2Au(AA)$, $(CH_3)_2Au(KuAA)$, $(CH_3)_2Au(TuoAA)$, $(CH_3)_2Au(KuTuoAA)$* . Новосибирск: [б. и.]; 1988. 38 с.
15. Вовна ВИ, Андреев ВА, Чередниченко АИ. Фотоэлектронные спектры и электронная структура β -дикетонатов π - и δ -элементов. В: Мартыненко ЛИ, редактор. *β -Дикетонаты металлов. Том I*. Владивосток: Издательство Дальневосточного университета; 1990. с. 7–31.
16. Вовна ВИ, Чередниченко АИ, Устинов АЮ, Реутов ВА, Свистунов ГМ, Шапкин НП. Фотоэлектронные спектры γ -замещенных ацетилацетонатов металлов. В: Мартыненко ЛИ, редактор. *β -Дикетонаты металлов. Том I*. Владивосток: Издательство Дальневосточного университета; 1990. с. 165–177.

References

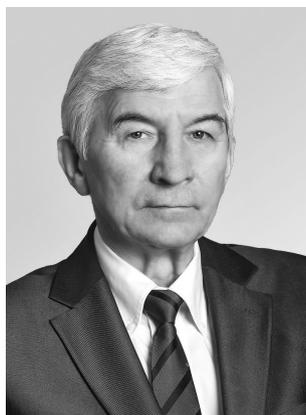
1. Chapala YuI. *Vanadium: svoistva i primenenie* [Vanadium: properties and applications] [Internet]. Moscow: Metotekhnika; 2018 [cited 2024 March 21]. 28 p. Russian. Available from: https://www.metotech.ru/articles/art_vanadiy_2.pdf.
2. Syrkin VG. *CVD-metod. Khimicheskaya parovaznaya metallizatsiya* [CVD method. Chemical vapor-phase metallisation]. Moscow: Nauka; 2000. 496 p. Russian.
3. Malkerova IP, Makarevich AM, Alikhanyan AS, Kuz'mina NP. Volatility and thermal stability of vanadyl β -diketonate complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(6):818–821. DOI: 10.1134/S0036023617060134.
4. Ma Y, Reardon D, Gambarotta S, Yap G, Zahalka H, Lemay C. Vanadium-catalyzed ethylene – propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in Ziegler – Natta polymerization promoted by $(\beta$ -diketonate)₃V. *Organometallics*. 1999;18(15):2773–2781. DOI: 10.1021/om9808763.
5. Kostyuk NN, Dick TA. Synthesis of ultrapure copper chelates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2020;90(11):2141–2146. DOI: 10.1134/S1070363220110195.
6. Skopenko VV, Garnovskii AD, Kokozei VN, Kuzharov AS, Gojon-Zorrilla G, Burlov AS, et al. *Pryamoi sintez koordinatsionnykh soedinenii* [Direct synthesis of coordination compounds]. Skopenko VV, editor. Kyiv: Venturi; 1997. 176 p. Russian.
7. Garnovskii AD, Kharisov BI, Gojon-Zorrilla G, Garnovskii DA. Direct synthesis of coordination compounds from zero-valent metals and organic ligands. *Uspekhi khimii*. 1995;64(3):215–236. Russian.
8. Kostyuk NN, Dick TA, Trebnikov AG. [Anodic oxidation of gadolinium metal in the presence of thenoyltrifluoroacetone]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2006;79(1):77–81. Russian. EDN: HSTQRR.

9. Kradenov KV, Kolesov BA. *Analiz normal'nykh kolebaniy β -diketonatov medi(II)* [Analysis of normal vibrations of copper(II) β -diketonates]. Novosibirsk: [s. n.]; 1986. 41 p. Russian.
10. Kradenov KV, Kolesov BA. *Raschet raspredeleniya kolebatel'noi energii po estestvennym koordinatam na primere β -diketonatov medi(II)* [Calculation of the distribution of vibrational energy over natural coordinates using the example of copper(II) β -diketonates]. Novosibirsk: [s. n.]; 1986. 28 p. Russian.
11. Kradenov KV, Kolesov BA, Igumenov IK. [Effect of ligand substituents on vibrations and force constant of coordination bonds in copper(II) β -diketonates]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1987;13(9):1178–1187. Russian.
12. Slabzhennikov SN, Denisenko LA, Litvinova OB, Vovna VI. [Calculation of normal vibrations of chromium *tris*-acetylacetonate complex]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 2000;26(2):105–111. Russian.
13. Dick TA, Kostyuk NN, Umreiko DS. [The role of kinematic factors in the formation of CO-, CC-vibrations in β -diketonate metal complexes]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1991;54(5):736–739. Russian.
14. Kradenov KV, Kolesov BA. *Analiz normal'nykh kolebaniy kompleksov $(CH_3)_2Au(AA)$, $(CH_3)_2Au(KuAA)$, $(CH_3)_2Au(TuoAA)$, $(CH_3)_2Au(KuTuoAA)$* [Analysis of normal vibrations of complexes $(CH_3)_2Au(AA)$, $(CH_3)_2Au(KuAA)$, $(CH_3)_2Au(TuoAA)$, $(CH_3)_2Au(KuTuoAA)$]. Novosibirsk: [s. n.]; 1988. 38 p. Russian.
15. Vovna VI, Andreev VA, Cherednichenko AI. [Photoelectron spectra and electronic structure of β -diketonates of π - and δ -elements]. In: Martynenko LI, editor. *β -Diketonaty metallov. Tom 1* [Metal β -diketonates. Volume 1]. Vladivostok: Izdatel'stvo Dal'nevostochnogo universiteta; 1990. p. 7–31. Russian.
16. Vovna VI, Cherednichenko AI, Ustinov AYu, Reutov VA, Svistunov GM, Shapkin NP. [Photoelectron spectra of γ -substituted metal acetylacetonates]. In: Martynenko LI, editor. *β -Diketonaty metallov. Tom 1* [Metal β -diketonates. Volume 1]. Vladivostok: Izdatel'stvo Dal'nevostochnogo universiteta; 1990. p. 165–177. Russian.

Получена 12.04.2024 / исправлена 25.06.2024 / принята 25.06.2024.
Received 12.04.2024 / revised 25.06.2024 / accepted 25.06.2024.

ЮБИЛЕИ

JUBILEES



Олег Анатольевич
ИВАШКЕВИЧ

Oleg Anatol'evich
IVASHKEVICH

Исполнилось 70 лет со дня рождения главного научного сотрудника лаборатории химии конденсированных сред Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, академика НАН Беларуси, доктора химических наук Олега Анатольевича Ивашкевича.

После окончания химического факультета БГУ в 1976 г. О. А. Ивашкевич начал свою трудовую деятельность инженером отдела высокомолекулярных реакций БГУ и одновременно поступил в заочную аспирантуру при кафедре неорганической химии. Затем работал в должности старшего инженера, младшего, старшего и ведущего научного сотрудника, заведующего научно-исследовательской лабораторией общей химии БГУ. В 1993 г. переведен в Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, где сначала являлся заместителем директора по научной работе, а в 1997 г. был назначен директором института. В 2009 г. переведен в БГУ на должность проректора по научной работе, а в 2015 г. – на должность первого проректора университета. С 2020 г. по настоящее время является главным научным сотрудником лаборатории химии конденсированных сред Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ. В 1981 г. защитил

кандидатскую, а в 1998 г. – докторскую диссертацию. В 2004 г. был избран членом-корреспондентом НАН Беларуси, в 2009 г. – академиком НАН Беларуси по специальности «физическая химия», в 2012 г. – почетным доктором Сибирского отделения Российской академии наук.

О. А. Ивашкевич – крупный специалист в области физикохимии азотсодержащих гетероциклических соединений, а также физической химии процессов термического разложения и горения конденсированных систем. Совместно с профессором П. Н. Гапоником он разработал простые и эффективные методы и технологии получения ряда тетразолсодержащих полимеров путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрила, на основе которых создано их промышленное производство. Вместе с академиком А. И. Лесниковичем изучил кинетику и механизм термического разложения тетразола и ряда его производных, разработал новое поколение компонентов и рецептур композиций для энергетических устройств, используемых в специальной технике, а также обнаружил и исследовал новый вид горения, получивший название жидкопламенного горения. В начале 1990-х гг. под руководством О. А. Ивашкевича начали развиваться

квантово-химические исследования. В последние годы был проведен цикл исследований, направленных на разработку методов синтеза, изучение структуры, физико-химических свойств и биологической активности комплексных соединений биогенных металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами; выявлен ряд соединений, обладающих высокой противоопухолевой активностью в сочетании с относительно низкой токсичностью.

Олег Анатольевич является одним из инициаторов и активных сторонников формирования инновационного подхода к развитию научно-технической сферы Республики Беларусь. При его непосредственном участии созданы два новых направления, в рамках которых разработаны технологии переработки промышленных отходов, содержащих драгоценные металлы, и выпуска продукции специального назначения, а также технологии непрерывного и периодического производства дизельного биотоплива из возобновляемого сырья.

О. А. Ивашкевич подготовил 4 доктора и 5 кандидатов химических наук. Он является автором около 500 научных работ (из них более 180 работ опубликованы в высокорейтинговых иностранных журналах), 49 авторских свидетельств СССР на изобретения, зарубежных, региональных и национальных патентов на изобретения, а также учебных пособий «Прикладная квантовая химия» и «Строение вещества» для студентов учреждений высшего образования по химическим специальностям с грифом Министерства образования Республики Беларусь. Четыре раза получал право Нобелевского комитета по химии номинировать кандидатуры ученых для присуждения им Нобелевской премии по химии.

Научную и педагогическую работу О. А. Ивашкевич сочетает с научно-организационной и общественной деятельностью. На протяжении многих лет он являлся научным руководителем государственных и государственных научно-технических программ, экспертных советов Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь и Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь по химическим наукам, членом Президиума Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь.

За большой вклад в развитие научных исследований, организаторскую и инновационную деятельность О. А. Ивашкевич награжден орденом Отечества III степени (2021), медалью Франциска Скорины (2009), ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь» (2016) и «Заслуженный работник БГУ» (2013), «Выдатнік адукацыі» Министерства образования Республики Беларусь (2014). В 2013 г. за цикл научных работ О. А. Ивашкевич удостоен Государственной премии Республики Беларусь в области науки и техники (совместно с М. В. Артемьевым и А. И. Лесниковичем). Также он награждался почетными грамотами Национального собрания Республики Беларусь и Совета Министров Республики Беларусь, многих республиканских органов государственного управления.

Профессорско-преподавательский коллектив и научные сотрудники БГУ и Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, редколлегия издания «Журнал Белорусского государственного университета. Химия» сердечно поздравляют Олега Анатольевича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, счастья и новых творческих успехов.

Е. В. Гринюк¹

¹Евгений Валерьевич Гринюк – кандидат химических наук, доцент; директор Научно-исследовательского института физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

Yauheni V. Hryniuk, PhD (chemistry), docent; director of the Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University.

E-mail: hryniuk@bsu.by



Анатолий Иосифович
КУЛАК

Anatolii Iosifovich
KULAK

В сентябре 2024 г. исполняется 70 лет со дня рождения Анатолия Иосифовича Кулака, видного белорусского ученого в области физической и неорганической химии, академика НАН Беларуси, доктора химических наук, профессора, директора Института общей и неорганической химии НАН Беларуси.

А. И. Кулак окончил химический факультет БГУ в 1976 г. и начал заниматься научной деятельностью на кафедре неорганической химии под руководством академика В. В. Свиридова. Его исследования в области фотохимии твердого тела позволили предложить электрохимическую модель формирования скрытого изображения в фоточувствительных полупроводниках, базирующуюся на представлениях о расщеплении уровня Ферми на энергетических неоднородностях в аморфно-кристаллических материалах и наличии эффектов латерального зарядового обмена в системах такого рода. А. И. Кулаку также удалось впервые экспериментально исследовать энергетическую структуру поверхностных состояний в запрещенной зоне широкозонных оксидов и проследить за ее эволюцией в результате модифицирования поверхности полупроводников частицами электроактивных металлов. Эти работы заложили научные основы для дальнейшего совершенствования передовых фотолитографических материалов, создававшихся в те годы в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ, и позволили А. И. Кулаку сформировать новое оригинальное научное направление – фотоэлектрохимию полупроводниковых гетероструктур и структурно-неоднородных полупроводников. Развитые концепции были обобщены А. И. Кулаком в монографии «Электрохимия полупроводниковых гетероструктур» (1986), появление которой оказало большое влияние на развитие фотоэлектрохимии и систем преобразования солнечной энергии на всем

пространстве бывшего СССР и сделало ее автора признанным авторитетом в этой области. В 1990 г. в возрасте 36 лет А. И. Кулак защитил докторскую диссертацию.

Интенсивную научно-исследовательскую деятельность А. И. Кулак на протяжении долгого времени сочетал с преподаванием на химическом факультете БГУ. Им подготовлен не имеющий аналогов авторский курс «Химия конденсированного состояния», также он выступил одним из соавторов учебника «Химия твердого тела» (серия «Классический университетский учебник»). В качестве председателя секции химии Научно-методического совета при Министерстве образования Республики Беларусь А. И. Кулак многое сделал для организации преподавания химии в школе на современном уровне. Не менее важным является и то обстоятельство, что творческая энергия, способность генерировать новаторские идеи, личное обаяние и харизматичность А. И. Кулака сделали его исследовательскую группу центром притяжения для большого числа талантливых студентов, а успешные исследования, проводимые под руководством Анатолия Иосифовича, проложили им путь в науку. Всего А. И. Кулаком подготовлено 9 кандидатов химических наук. Двое его учеников стали докторами наук и ведут самостоятельные исследования в области химии полупроводников и молекулярно-организованных систем.

Еще одну грань своих талантов А. И. Кулак проявил в научно-организационной деятельности. В 1996 г. он становится заместителем директора по научной работе Института общей и неорганической химии НАН Беларуси, а в 2017 г. возглавляет институт. В 2014 г. А. И. Кулак избирается членом-корреспондентом НАН Беларуси, а в 2021 г. – академиком НАН Беларуси. Он является председателем экспертного совета Высшей аттестационной комис-

сии Республики Беларусь по техническим наукам, членом редакционных коллегий журналов «Химическая безопасность», «Теоретическая и экспериментальная химия», «Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук» и издания «Журнал Белорусского государственного университета. Химия». В 2016–2023 гг. А. И. Кулак был председателем экспертного совета Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь «Открытые конкурсы отдельных проектов научных исследований».

А. И. Кулака отличают широта научных интересов, способность найти нестандартные решения научных проблем. Только за последние годы под его руководством разработаны новые биокерамические

материалы для костных и офтальмологических имплантов на основе наноструктурных форм гидроксипапатита, не имеющие аналогов оптически селективные материалы для солнечной энергетики, новые фотокатализаторы для глубокой очистки воды и газовых сред. Научные достижения А. И. Кулака отмечены медалью Российской академии наук «Памяти академика Н. М. Эмануэля» (2013).

Редакция издания «Журнал Белорусского государственного университета. Химия» поздравляет Анатолия Иосифовича с юбилеем и желает ему здоровья, а также новых успехов в научной деятельности.

*Д. В. Свиридов*¹

¹Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета.

Dmitry V. Sviridov, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry, Belarusian State University.

E-mail: sviridov@bsu.by

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Сэмюэль Х. С., Этим Э. Э., Нвеке-Мараизу У., Якубу Ш.</i> Достижения в области зеленой химии: устойчивый синтез и химические процессы	3
<i>Яковец Н. В., Крутько Н. П., Лукаш О. В., Кузнецова Т. Ф.</i> Адсорбция поверхностно-активных веществ на смолисто-асфальтеновых ассоциатах в нефтяных дисперсных системах	17
<i>Белоусов Г. К., Воробьев Д. С., Вайтусенок А. А., Костюк С. В.</i> Полимеризация карбазолсодержащих мономеров стирольного типа по механизму обратимой передачи цепи	26
<i>Григорьев Ю. В., Юркова Ю. М., Григорьева И. М., Ивашкевич О. А.</i> Синтез тетразолсодержащих хлоргидринов и эпоксилов	36
<i>Свиридова Т. В., Агабеков В. Е., Свиридов Д. В.</i> Фотоокислительная активность покрытий диоксид титана – гетерополимолибдат никеля и диоксид титана – триоксид молибдена в условиях продолжительного естественного облучения	46
<i>Михнюк О. Н., Лещёв С. М., Заяц М. Ф., Купчя Д. С., Никандрова Я. Л., Юрченко Р. А.</i> Экстракция каннабиноидов гексаном из полярных органических растворителей и их смесей с водой	53
<i>Костюк Н. Н., Дик Т. А., Цыганов А. Р.</i> Анализ спектров ИК-поглощения кетоимината ванадия(III) и ацетилацетонатов ванадия(III) и ванадила	61

ЮБИЛЕИ

Олег Анатольевич Ивашкевич	70
Анатолий Иосифович Кулак	72

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Samuel H. S., Etim E. E., Nweke-Maraizu U., Yakubu S.</i> Advancements in green chemistry: sustainable synthesis and processes	3
<i>Yakavets N. V., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Kouznetsova T. F.</i> Adsorption of surfactants on resin-asphaltene associates in oil disperse systems	17
<i>Belousov G. K., Varabyou D. S., Vaitusionak A. A., Kostjuk S. V.</i> Polymerysation of carbazole-containing styrene-type monomers via RAFT mechanism	26
<i>Grigoriev Y. V., Yurkova Y. M., Grigorieva I. M., Ivashkevich O. A.</i> Synthesis of tetrazole-containing chlorohydrins and epoxides	36
<i>Sviridova T. V., Agabekov V. E., Sviridov D. V.</i> Photooxidising activity of titanium dioxide – nickel heteropolymolybdate and titanium dioxide – molybdenum trioxide coatings under natural lighting conditions	46
<i>Mikhniuk O. N., Leschev S. M., Zayats M. F., Kypchenya D. S., Nikandrava Ya. L., Yurchenko R. A.</i> Extraction of cannabinoids by hexane from polar organic solvents and their mixtures with water	53
<i>Kostyuk N. N., Dick T. A., Tsyhanau A. R.</i> IR spectral assay of the vanadium(III) ketiminate and vanadium(III) and vanadyl acetylacetonates.....	61

JUBILEES

Oleg Anatol'evich Ivashkevich	70
Anatolii Iosifovich Kulak	72

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. 2024**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: 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 *М. А. Подголина, О. А. Семенец*
Технический редактор *М. М. Баулина*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 19.08.2024.
Тираж 37 экз. Заказ 753.

Республиканское унитарное предприятие
«СтройМедиаПроект».
ЛП № 02330/71 от 23.01.2014.
Ул. В. Хоружей, 13/61, 220123,
г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2024

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2024**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Correspondence address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: 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 *M. A. Podgolina, O. A. Semenets*
Technical editor *M. M. Baulina*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 19.08.2024.
Edition 37 copies. Order number 753.

Republic Unitary Enterprise
«StroiMediaProekt».
License for publishing No. 02330/71, 23 January, 2014.
13/61 V. Haruzhaj Str.,
Minsk 220123, Republic of Belarus.

© BSU, 2024