



ISSN 2782-1900

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ

ШАГ
ЗА
ШАГОМ

ТОМ 6
ВЫПУСК
2
2025

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 6
Выпуск 2**

Ярославль 2025

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

«ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:

Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

Заместитель главного редактора:

И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Ответственный секретарь:

Ж.В. ЧИРКОВА (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Редакционная коллегия:

А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск)

Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва)

Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново)

Н.В. ДВОРЕНЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.А. ИЛЬИН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль),

М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль)

Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь)

Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново).

А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль)

В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново)

Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург)

П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль)

С.М. САФАРМАМАДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан)

М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль),

А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль)

С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

Редакторы:

Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова

Английский перевод:

Л.А. Тюкина

Компьютерная вёрстка:

А.С. Фролов

Корректор:

Е.С. Макарова

Учредитель и адрес редакции:

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»

150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88

http:

chemintech.ru

ISSN

2782-1900

Зарегистрирован:

ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020

Периодичность:

4 раза в год

Форма:

цифровое издание

Подписка и распространение:

свободный доступ

Представитель редакции:

Абрамов Игорь Геннадьевич

Телефон +7 (4852) 443547;

abramovig@ystu.ru

Представитель технической поддержки:

Фролов Александр Сергеевич

frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAV STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 6
Issue 2**

Yaroslavl 2025

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:

D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)

Deputy Editor in Chief:

I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)

Executive Secretary:

Zh.V. CHIRKOVA (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)

Editorial Team:

A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk)
N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow)
N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo)
A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl)
M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo)
A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl)
M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo)
E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl)
A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl)
N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus)
E.A. KURGANNOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo)
A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo)
T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo)
N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg)
P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl)
S.M. SAFARMAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan)
M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl)
A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl)
M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)

Editors:

E.S. Makarova, Zh.V. Chirkova

English translation:

L.A. Tyukina

Computer layout:

A.S. Frolov

Proofreader:

E.S. Makarova

Founder; editorial office address:

Yaroslavl State Technical University
150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88

http:

chemintech.ru

ISSN

2782-1900

Registered:

ЭЖ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020

Frequency:

4 issues a year

Form:

online edition

Subscription and distribution:

free access

Editorial Representative:

Igor G. Abramov

+7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru

Technical Support Representative:

Aleksandr S. Frolov

frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 8 Юсифова Ю.Р., Фирстова А.А.
1,3,4-Оксадиазолы: стратегии синтеза и применение
- 34 Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Дворецкий Н.В.
Диффузия щелочного металла в ферритных системах
- 43 Булатов А.А., Савинова С.А., Сергеева К.С., Степаненко М.А., Герасимова Н.П.
Синтез новых гербицидов из класса сульфонилмочевин
- 50 Лебедев А.Е., Мурашов А.А., Гуданов И.С., Ватагин А.А., Долгин Д.С., Орлов Ф.С.
Выявление механизма образования гранул порошкообразных материалов при
мокром гранулировании в быстроходном роторном грануляторе
- 57 Кольцов И.Г., Ильин А.А., Милославская В.В., Хлопотинин А.Д.
Технологические и эксплуатационные свойства катафорезной грунтовки
- 65 Яшкова Д.Н., Смирнов Н.Н., Гришин И.С., Кунин А.В., Хапалов А.А.
Дезактивация сернокислотных ванадиевых катализаторов на диатомите
- 73 Леонтьев В.К., Кораблева О.Н.
Исследование работы струйного аппарата с инверсией фаз
- 79 Ковалев Р.Ю., Никитин А.П.
Свойства пеков из смолы полукоксования



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 88 *Yusifova Yu.R., Firstova A.A.*
1,3,4-Oxadiazoles: synthesis strategies and applications
- 112 *Dvoretskaya A.N., Anikanova L.G., Sudzilovskaya T.N., Dvoretskii N.V.*
Alkali metal diffusion in ferritic systems
- 120 *Bulatov A.A., Savinova S.A., Sergeeva K.S., Stepanenko M.A., Gerasimova N.P.*
Synthesis of new herbicides from the class of sulfonylureas
- 127 Lebedev A. E., Murashov A. A., Gudanov I. S., Vatagin A. A., Dolgin D. S., Orlov F. S.
Identification of the mechanism of powdery materials granules formation during wet granulation in a high-speed rotary granulator
- 133 *Koltsov I.G., Ilyin A.A., Miloslavskaya V.V., Khlopotinin A.D.*
Technological and operational properties of cathodic electrodeposition primer
- 140 *Yashkova D.N., Smirnov N.N., Grishin I.S., Kunin A.V., Khapalov A.A.*
Deactivation of vanadium sulfuric acid catalysts on diatomite
- 147 *Leontiev V.K., Korableva O.N.*
Study of jet apparatus operation with phase inversion
- 153 *Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.*
Properties of semi-coking tar pitches



Обзорная статья

УДК 547.793.4

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-8-33

1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ: СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ

Ю. Р. Юсифова, А. А. Фирстова

Юлия Руслановна Юсифова, студент; Анастасия Андреевна Фирстова, канд. хим. наук, доцент
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль,
Московский пр., д. 88; yuysifova@yandex.ru

Ключевые слова:

1,3,4-оксадиазолы, синтез, катализ, твердофазный синтез, дегидратирующие агенты, биологически активные вещества, хемосенсоры

Аннотация. 1,3,4-оксадиазолы представляют обширный класс гетероциклических соединений, нашедших применение в различных областях науки и техники: фармация, полимеры, флуорофороны, оптоэлектроника и другие. В настоящее время накоплен огромный материал по синтезу 1,3,4-оксадиазолов, но весь он разрознен и неспецифичен.

В обзоре представлены различные подходы к синтезу 1,3,4-оксадиазолов, описанные в литературе за последние 5-15 лет, а также приведены примеры практического применения данного класса соединений.

Для цитирования:

Юсифова Ю.Р., Фирстова А.А. 1,3,4-Оксадиазолы: стратегии синтеза и применение // От химии к технологиям шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 8-33. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>

Введение

Оксадиазолы в природе представлены в виде четырех изомеров (рис. 1), из которых 1,3,4-оксадиазол (**d**) наиболее исследован из-за доступности методов синтеза и широкого применения.

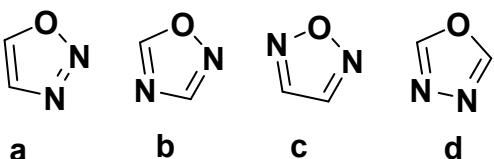


Рис.1. Природные изомеры: **a** – 1,2,3-оксадиазол, **b** – 1,2,4-оксадиазол, **c** – 1,2,5-оксадиазол, **d** – 1,3,4-оксадиазол.

Химический состав оксадиазолов, в частности 1,3,4-оксадиазолов, характеризуется их уникальной гетероциклической структурой, которая придает им важные биологические и физико-химические свойства. Эти соединения привлекают внимание исследователей благодаря разнообразию методов их синтеза и перспективам применения в медицинской и полимерной химии. В данном обзоре представлены стратегии синтеза 1,3,4-оксадиазольного фрагмента, а также применение этих гетероциклов.



Основная часть

Циклизация под действием дегидратирующих агентов. Основным методом синтеза 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов является взаимодействие гидразидов карбоновых кислот с хлорангидридами с дальнейшей циклизацией в достаточно агрессивных реагентах, например, по традиционной методике – хлорокиси фосфора [1-4]. В статье [5] описан способ, в котором предварительно получали интермедиаты – карбогидразиды – взаимодействием ацил- или арилгидразидов с карбоновыми кислотами в присутствии НАТУ (O -(7-азабензотриазол-1-ил)- N,N,N',N' -тетраметилуроний гексафторфосфат) и DCC (N,N' -дициклогексилкарбодиимид) и последующей циклизацией в присутствии хлорокиси фосфора (Схема 1).

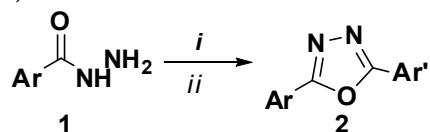
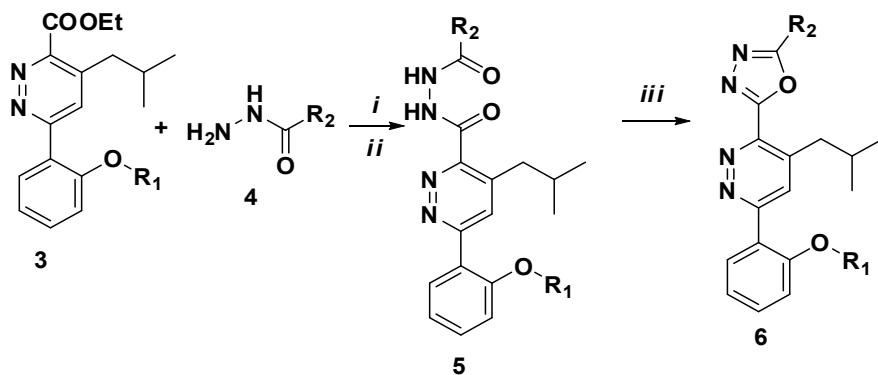


Схема 1

Также в качестве исходных субстратов возможно применение сложных эфиров карбоновых кислот. В методике, описанной Ребеком и коллегами [6], сообщается о применении в качестве исходного реагента этилового эфира **3**, его гидролизуют под действием LiOH и далее сочетают с *N*-ацилгидразидами **4** под действием EDCI/HOBt (1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид / 1-гидроксибензотриазол) с образованием промежуточных продуктов **5** с хорошим выходом. Дегидратация *N,N'*-диацилгидразидов **5** с использованием $POCl_3$ дает соединение **6** с α -спиральным миметическим оксадиазол-пиридин-фенильным каркасом с выходом 45–53% (Схема 2).

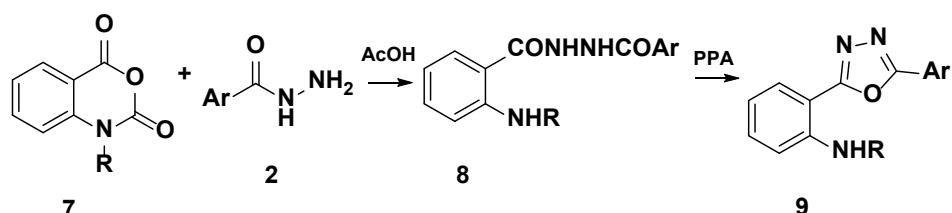


$R_1, R_2 = \mathbf{a}: Ph, i\text{-}Pr; \mathbf{b}: Ph, Bn; \mathbf{c}: i\text{-}Pr, i\text{-}Pr; \mathbf{d}: i\text{-}Pr, Bn$

i: LiOH, THF/ H_2O ; *ii*: EDCI, HOBT, DCM; *iii*: $POCl_3$, MeCN, reflux, 12 h

Схема 2

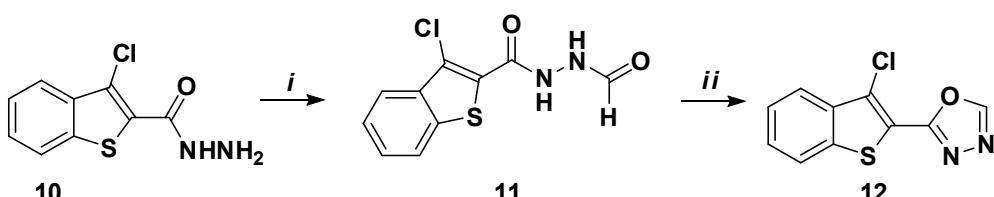
Еще одним методом получения 2,5-дизамещенных-1,3,4-оксадиазолов является реакция циклодегидратации при действии на гидразиды карбоновых кислот таких агентов, как серная кислота (H_2SO_4), полифосфорная кислота (ПФК), трифтормукусная кислота [7-9]. Так, в работе [10] описана реакция изатоевых ангидридов **7** с соответствующими гидразидами в уксусной кислоте, приводящая к образованию 1-(2-*R*-аминобензоил)-2-ароилгидразинов **8**, которые подвергаются циклизации в присутствии ПФК с образованием 2,5-диарилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов **9** с выходом 35–42% (Схема 3).



R = Me, PhCH₂, Et; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄

Схема 3

Примеры применения дегидратирующих веществ описаны в работах [11, 12]. Незамещенные 1,3,4-оксадиазолы получают в две стадии: первая стадия – кипячение карбогидрокарбазида **10** в избытке муравьиной кислоты с получением 3-хлор-2-(N-формилгидразид)бензо[b]тиофена **11**, который на второй стадии подвергается внутримолекулярной циклизации под воздействием оксида фосфора (V) в ксиоле [12]. Выход продукта составил 98%.



i: HCOOH, reflux; ii: P₂O₅

Схема 4

Синтез 2-амино-5-(N-карбазилметил)-1,3,4-оксадиазола **14** основан на использовании серной кислоты в качестве дегидратирующего агента при комнатной температуре, что приводит к высокому выходу продукта 82% [13].

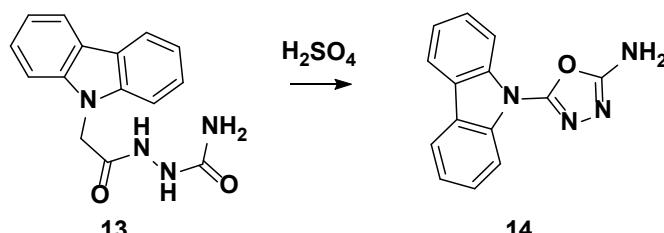
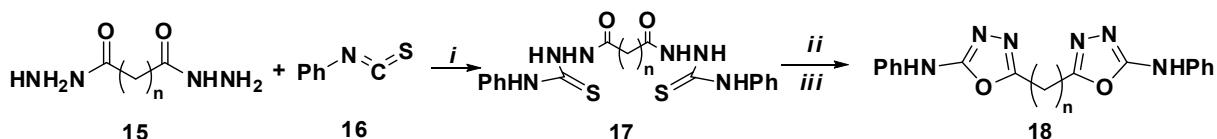


Схема 5

Другим способом создания оксадиазольного фрагмента является циклодегидратация семикарбазидов. В качестве примера можно привести окислительную циклизацию оксалилдифенилтиосемикарбазидов **17** в присутствии щелочного раствора I₂/KI [14, 15] (Схема 6).



n = 0, 1, 2, 3, 4

i: EtOH; ii: EtOH, NaOH/KI; iii: I₂

Схема 6



Аналогичные работы проведены научными группами [16, 17], которые показали возможность окислительной циклизации алкил- и/или арилтиосемикарбазидов и тиосемикарбазида в щелочном растворе йода с получением 1,3,4-оксадиазолов с выходом 43–75% для алкилтиосемикарбазидов и 53–64% для арилтиосемикарбазидов.

Азиз с коллегами [18] описали стратегию синтеза производных 1,3,4-оксадиазола, содержащих кратную связь. 1-Циннамоил-4-фенилсемикарбазид **21** синтезировали реакцией фенилизоцианата **20** с гидразидом коричной кислоты **19** с последующей кислотно-катализируемой внутримолекулярной циклизацией с серной кислотой, что приводило к получению 2-циннамоил-5-аминофенил 1,3,4-оксадиазола **22** с выходом 78% (Схема 7).

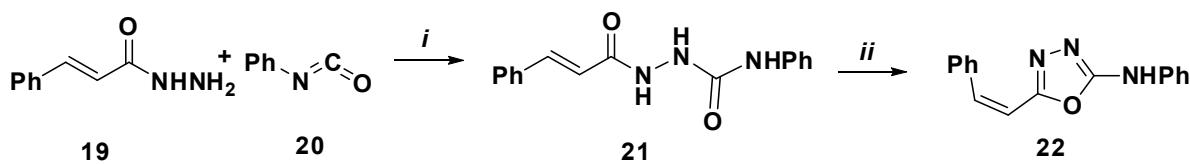


Схема 7

Замыкание кольца тиосемикарбазида **25** можно проводить в присутствии ацетата ртути ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$) в уксусной кислоте с выходом целевых продуктов 41–50% [19]. Как показано в статье [20], использование ледяной уксусной кислоты при кипячении увеличивает выход 1,3,4-оксадиазолов до 83–94% (Схема 8).

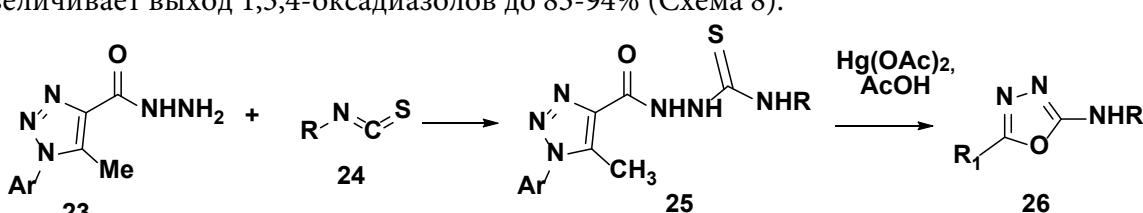


Схема 8

В работе [21] представлен способ циклизации с использованием в качестве дегидратирующего соединения – оксида ртути. Так, тиосемикарбазиды **28** получали по реакции нуклеофильного присоединения гидразида 1-(4-хлорфенил)-4-гидрокси-1Н-пиразол-3-карбоновой кислоты **27** с фенилизоцианатом **16**, и далее подвергали циклизации в 1,3,4-оксадиазол **29** путем кипячения первого (**28**) с оксидом ртути в абсолютном этаноле. Стоит отметить, что данный метод имеет недостаток – низкий выход продукта (31%) (Схема 9).

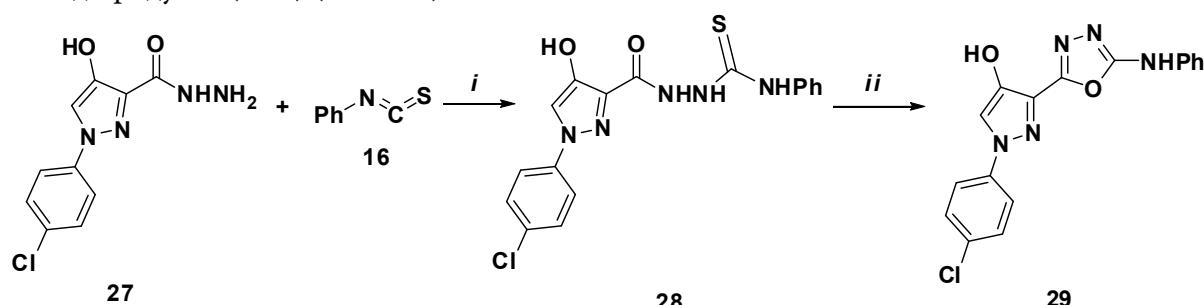
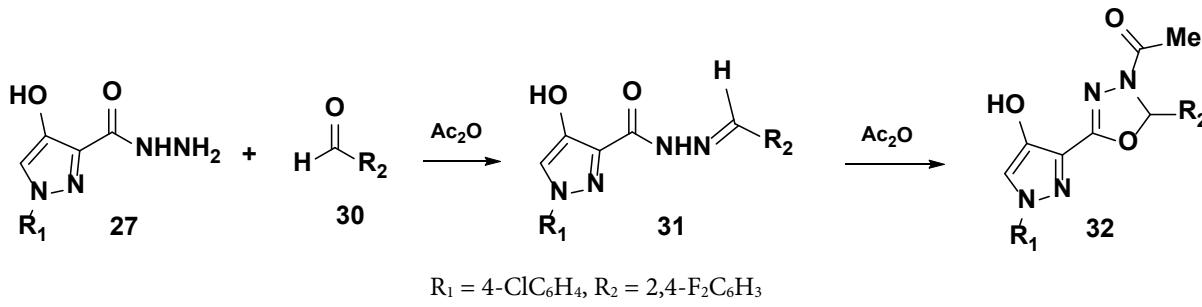


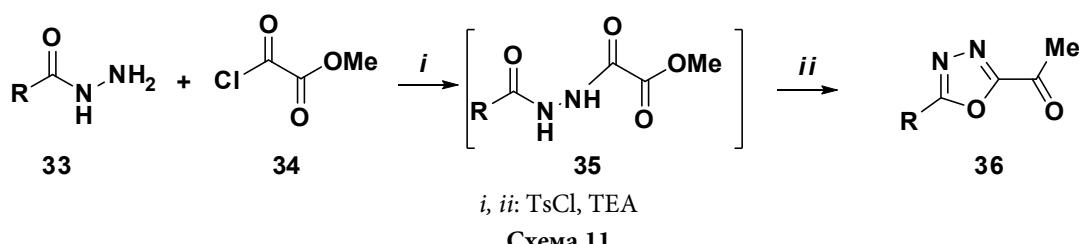
Схема 9



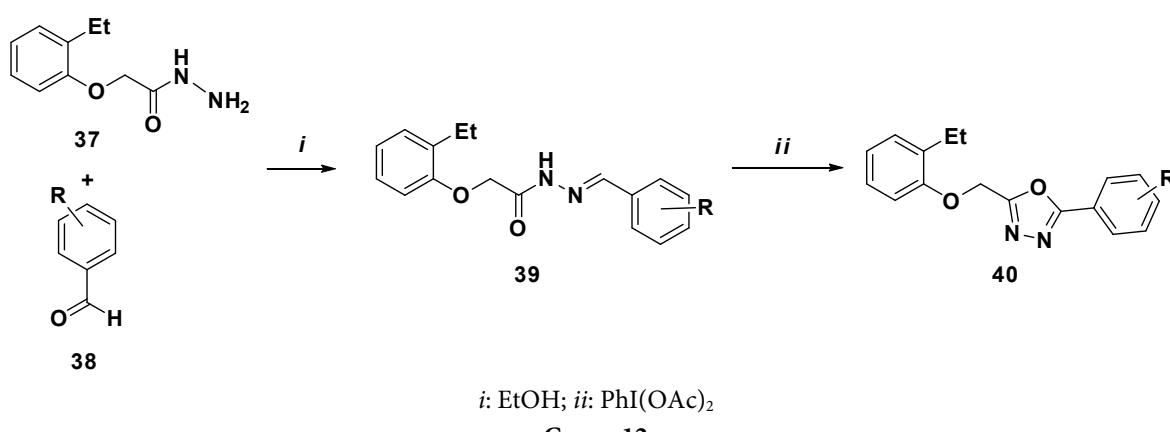
Еще одним примером применения дегидратирующих агентов является метод, который включает взаимодействие арилзамещенных гидразидов с альдегидами различного строения в среде уксусного ангидрида или уксусный ангидрид / уксусная кислота [21, 22].



n-Толуолсульфохлорид может быть использован в реакции циклизации диацилгидразида в 1,3,4-оксадиазол [23-28]. Гидразид 33 участвует в реакции нуклеофильного замещения с метилоксалилхлоридом 34 в присутствии триэтиламина, образуя промежуточный диацилгидразид 35, который циклизуется при действии *n*-толуолсульфонилхлорида (TsCl) в 1,3,4-оксадиазол 36 с выходом 75–94% (Схема 11).



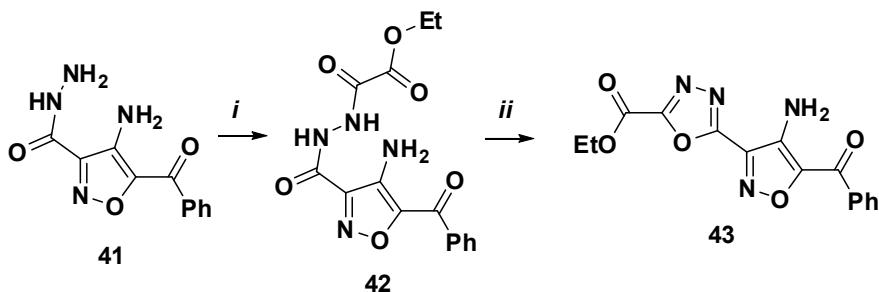
В работе [29] показан метод синтеза, основанный на образовании основания Шиффа 39 при взаимодействии ароматических альдегидов 38 с гидразидами карбоновых кислот 37, которые в дальнейшем подверглись циклизации в 1,3,4-оксадиазолы 40 в присутствии йодбензолдиацетата с выходом 70-75% (Схема 12).



На схеме 13 представлена возможность применения в качестве циклизующего агента тионилхлорида [30]: соединение 41 обрабатывали этилоксалилхлоридом в безводном пиридине с получением соединения 42, которое циклизовали в кислой среде



с тионилхлоридом в этил-5-(4-амино-5-бензоилизоксазол-3-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-карбоксилат **43** (выход 68%).

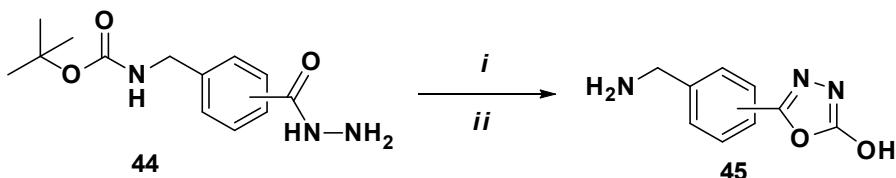


i: ClCOCOOEt; *ii*: SOCl₂

Схема 13

Циклизация другими методами. Описаны различные способы циклизации без использования дегидратирующих реагентов. Эти методы обладают следующими достоинствами: менее токсичные реагенты, более простые условия реакций, более высокий выход продукта, простота выделения продуктов и др.

Так, Десфоржес [31] с соавторами предложили метод циклизации гидразидов **44** в 1,3,4-оксадиазолы **45** в DMFA/Et₃N при 0 °C с введением *N,N'*-карбонилдииimidазола (CDI) и последующим снятием *Вос*-защиты. Данный метод позволяет получать целевые продукты с превосходным выходом 88–91% (Схема 14).



a: 2-CONHNH₂, b: 3-CONHNH₂, c: 4- CONHNH₂

i: CDI, Et₃N, DMF, rt, 16h; *ii*: HCl

Схема 14

Альтернативным методом синтеза 2,5-бис(арил)-1,3,4-оксадиазолов **47** является термическая циклодегидратация гидразида 1,4-бис(4-арил)-гидразида **46** в *N*-циклогексил-2-пирролидоне (CHP) с выходом 70–88% (Схема 15) [32].

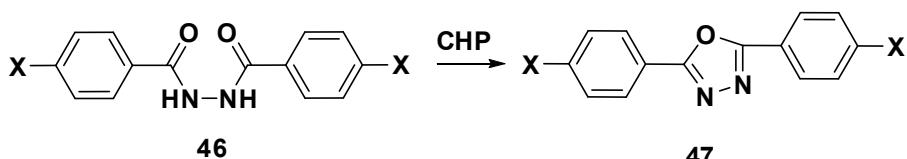
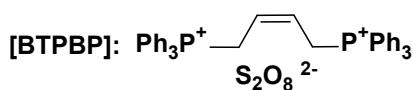
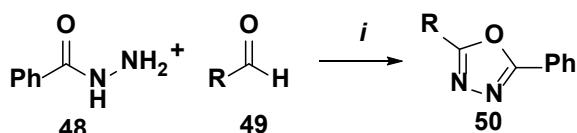


Схема 15

Известен эффективный, одностадийный синтез 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов с высоким выходом [32]. Целевые продукты получают непосредственно из ацилгидразида **48** и ароматических альдегидов **49** с использованием 1,4-бис(трифенилfosфоний)-2-бутенпероксодисульфата (BTPBP) в качестве окислителя в неводных и аprotонных растворителях (схема 16).

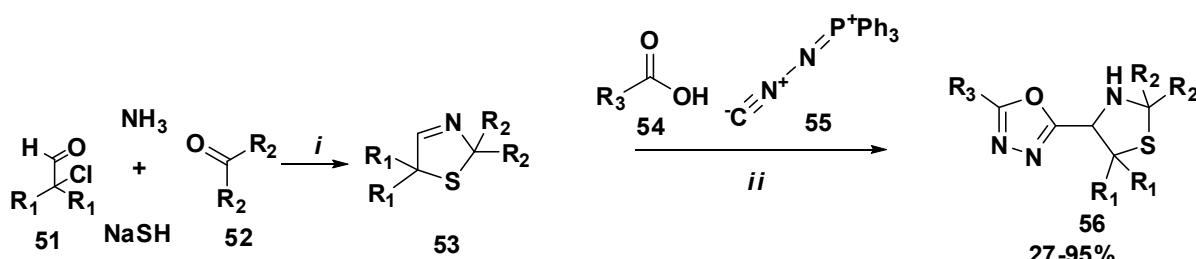


$\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-IC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4,$
 $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$

i: [BTPBP], CHCl_3 , reflux

Схема 16

В 2014 году Мартенс и коллеги [34] разработали синтез тиазолидин-4-ил-1,3,4-оксадиазолов **56**, который включает внутримолекулярную аза-Виттиг-циклизацию в мягких условиях, выход продуктов от удовлетворительных до хороших (Схема 17).

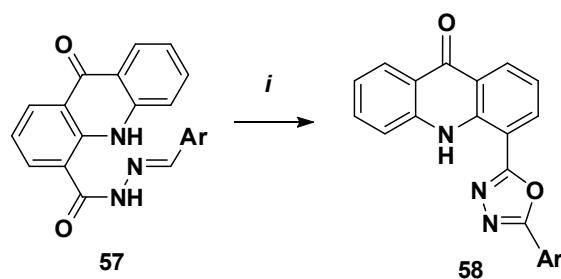


i: CHCl_3 , 5 °C to rt; *ii*: THF, rt, 15h

Схема 17

Этот синтетический метод включает взаимодействие продуктов Азингера **53**, карбоновых кислот **54** и (изоцианоимино)трифенилfosфорана **55** (синтез данного реагента описан в работе [35]). Эту реакцию отличает то, что вместо перегруппировки Мумма, которая характерна для ацилимидов, происходит внутримолекулярная аза-Виттиг-циклизация.

Одним из способов формирования 1,3,4-оксадиазольного цикла является реакция окислительной циклизации арилиденгидразидов под воздействием таких окислителей, как Br_2 , HgO , KMnO_4 [36]. При взаимодействии арилиденгидразида **57** с бромом в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия были получены соединения **58** с выходом от 60% (Схема 18).



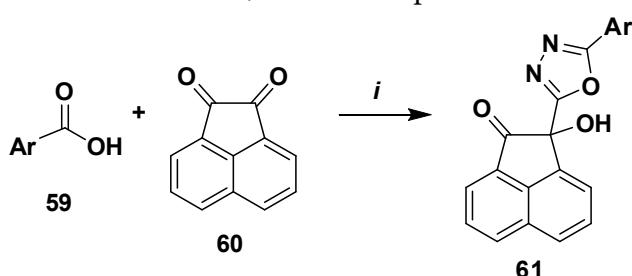
i: AcONa , Br_2 , AcOH , 100 °C, 24h

Схема 18

Еще одним из описанных способов получения 1,3,4-оксадиазолов является использование ультразвукового облучения ароматических карбоновых кислот **59**



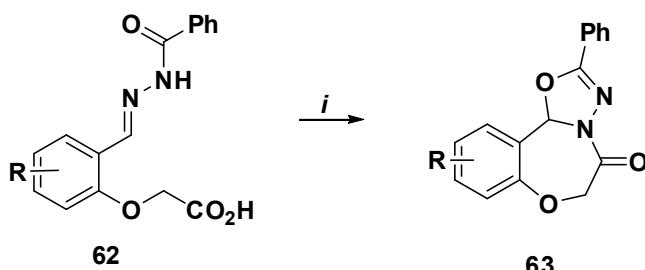
и аценафтенхинона **60** [37]. Реакция проводилась в присутствии (*N*-изоцианимино)трифенилfosфорана и ацетонитрила в качестве растворителя. Общий выход составил 67–85% (Схема 19). Сравнение процедур с использованием и без использования ультразвука показало значительное сокращение времени: 15 мин с использованием ультразвука по сравнению с 24 ч без использования ультразвука. Полученные соединения **61** применяются в качестве лекарственных препаратов от тропических паразитических болезней, таких как трипаносомоз и лейшманиоз.



i: (*N*-isocyanimino)triphenylphosphorane, CH₃CN, ultrasound, 25 °C, 15 min

Схема 19

Гидразонкарбоновые кислоты **62** подвергаются внутримолекулярной циклизации в присутствии пивалоилхлорида, *i*-Pr₂NEt и катализитических количеств DABCO с образованием ряда замещенных конденсированных трициклических 2,3-дигидро-1,3,4-оксадиазолов **63** с высоким выходом (Схема 20) [38].



R = H; 4-Me; 4-MeO; 4-Cl; 2-Br; 3-Br

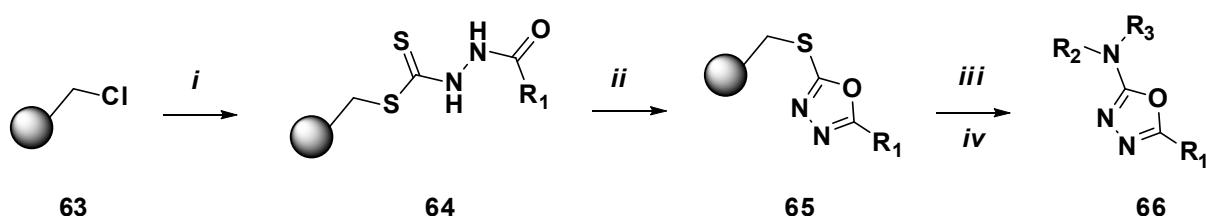
i: *i*-Pr₂NEt; DABCO; *t*-BuCOCl

Схема 20

Синтез 1,3,4-оксадиазолов на твердом полимерном носителе. Твердофазный синтез представляет собой сложный подход к получению разнообразных органических соединений на нерастворимых носителях. Соединения, синтезированные на твердых носителях, могут быть высвобождены без следа линкера, который использовался для связывания промежуточных продуктов во время синтеза. Разработано большое количество синтетических стратегий для получения продуктов твердофазным способом на носителе. Преимущества синтеза на твердом носителе: достаточно легкое выделение, отсутствие необходимости применения растворителей, возможность параллельных синтезов, отсутствие проблем с растворимостью промежуточных и конечных продуктов [39, 40]. Сегодня методы твердофазного синтеза широко используются в органическом синтезе, особенно в области создания лекарств, где эффективные по времени синтезы библиотек соединений для высокопроизводительных скринингов, а также специализированные библиотеки для оптимизации соединения-лидера необходимы [41–43].



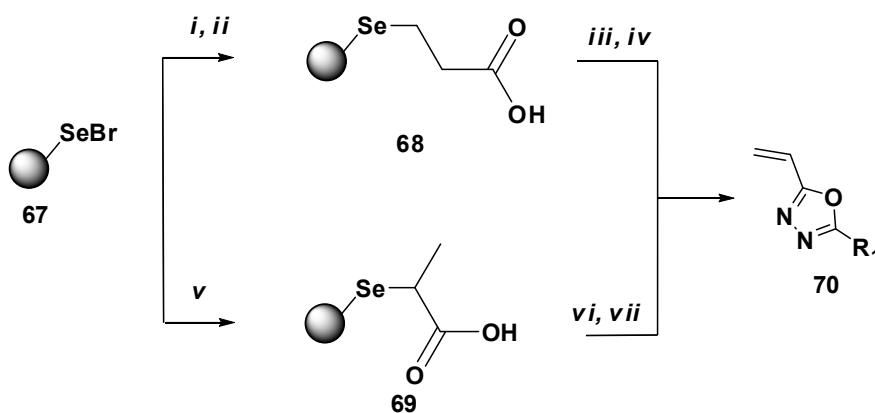
Примером применения твердофазного синтеза является получение 1,3,4-оксадиазолов на дитиокарбазатном линкере [44], что позволяет получать целевые продукты с высоким выходом. Сначала получают твердый носитель (смола Меррифилда) **63**, который преобразуют в ацилдитиокарбазаты **64** реакцией с различными гидразидами и дисульфидом углерода (Схема 21). Эти промежуточные продукты подвергаются дегидратационной циклизации с получением связанных с носителем 1,3,4-оксадиазолов **65**. Далее проводят удаление твердого носителя с образованием продукта **66**. Данный метод позволяет получать целевые гетероциклы с высоким выходом, исключением является применение дифениламина, который стерически затруднен и менее нуклеофилен. Этот синтетический подход позволяет использовать возможность преобразовывать промежуточное соединение **64** в различные гетероциклы, в зависимости от реагентов [45-49].



$R_1 = \text{Ph}, 3\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4; 4\text{-tret-BuC}_6\text{H}_4; R_2R_3N = \text{piperidinio, morpholino, cyclohexylamino}$
i: $R_1\text{CONHNH}_2, \text{CS}_2, \text{NaH, NMP, rt, 12h}$; *ii*: $\text{TsCl, TEA, DCE, } 60^\circ\text{C, 24 h}$; *iii*: $m\text{-CPBA, 1 N aq NaOH, 1,4-dioxane, rt, 6 h}$; *iv*: $R_2R_3\text{NH, 1,4-dioxane, } 100^\circ\text{C, 24 h}$

Схема 21

В работе группы Шэна [50] и более ранних работах [51] представлен синтез винилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов **70** с использованием полимерно-связанной α -селенопропионовой кислоты **67**. В этом методе активированная карбоксильная группа реагировала с гидразидом, и активированный ациклический предшественник подвергался циклизации под действием POCl_3 , с получением целевых продуктов **70**.

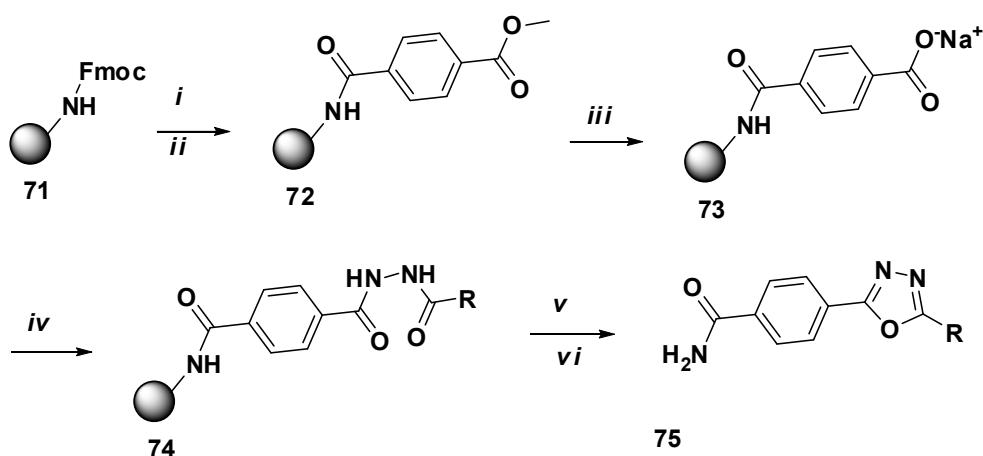


$R = \text{Ph, } i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
i: $\text{NaBH}_4, \text{THF/DMF, rt, 10h}$; $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOEt, rt, 5h}$; *ii*: $\text{LiOH, THF, H}_2\text{O, rt, 24h}$;
iii: $\text{DCC, R}_1\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH, dioxane, } 50^\circ\text{C, 15h, then } 95^\circ\text{C, 5h}$;
iv: $\text{H}_2\text{O}_2, \text{THF, } 0^\circ\text{C, 10 min, then rt, 1.5h}$; *v*: $\text{LiBH}_4, \text{THF, rt, 1 h, then MeCHBrCOOH, rt, 6 h}$;
vi: $\text{EDC, R}_1\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH, DMF, } 65^\circ\text{C, then } 115^\circ\text{C, 5h}$; *vii*: $\text{H}_2\text{O}_2, \text{THF, } 0^\circ\text{C, 30 min, then rt, 20 min}$.

Схема 22



Также можно использовать в качестве твердого носителя кислотно чувствительную смолу Ринка [52]. На схеме 23 представлен синтез 1,3,4-оксадиазолов, который включает присоединение монометилтерефталата к смоле Ринка **71** с удалением защиты аминогруппы в присутствии гексафторфосфата бензотриазол-1-илокситрипирролидинофосфония (РуВОР) и *N,N*-диизопропилэтамина (DIPEA), что привело к образованию метилового эфира **72**.

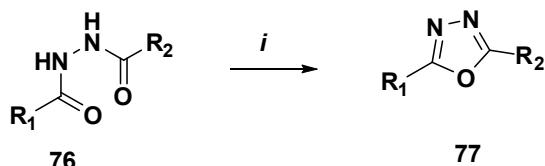


i: 20 % piperidine in DMF; ii: monomethyl terephthalate, PyBOP, DIPEA, DMF; iii: 2M NaOH, THF;
iv: RCONHNH₂, PyBOP, DIPEA, DMF; v: DIC, DMF; 100 °C, 18 h; vi: TFA:DCM (1:1).

Схема 23

Затем метиловый эфир **72** подвергался основному гидролизу и образовывал карбоксилатный анион **73**, который вступал в реакцию с соответствующими ацилгидразинами с образованием 1,2-диацилгидразина **74**, нагревание которого в присутствии DIC (*N,N*'-диизопропилкарбодиимид) и ДМФА и последующее отщепление от твердого носителя трифтормукусной кислотой в дихлорметане приводило к получению 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов **75** с хорошим выходом (> 60%, общий выход за шесть стадий) и чистотой (> 71%).

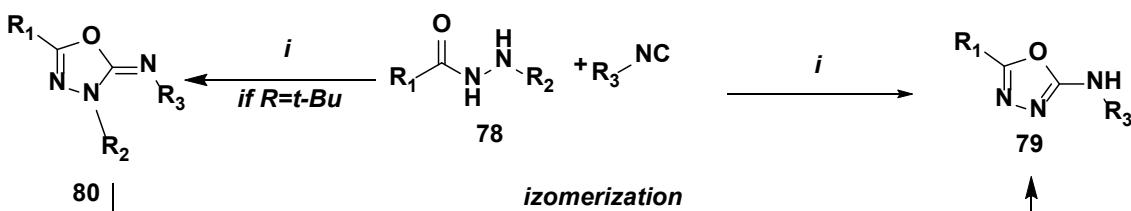
Каталитируемая переходными металлами конденсация. Кутюрье и коллеги [53] описали способ получения 1,3,4-оксадиазольного кольца из *N,N'*-ацилгидразинов **76** под действием каталитических количеств палладия (Схема 24). Выход продуктов составил 30-71%.



R₁ = R₂ = Ph, Me, Et, 4-CH₃C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄
i: 3 % Pd(PPh₃)₄, 0.9 equiv PPh₃, 1.2 equiv (PhCO)₂O, decalin, 175 °C

Схема 24

В статье [54] предложена стратегия трансметаллического катализа палладием реакции между гидразидом и изоцианидами. Выход целевых соединений от удовлетворительных до хороших при использовании бензоилгидразидов с ацетильным фрагментом в качестве уходящей группы.

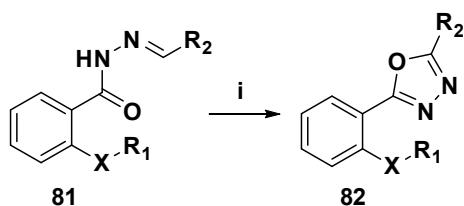


R₁ = Ar, Het, Alk; R₂ = H, Ac, R₃ = *t*-Bu, cyclohexyl
i: Pd(OAc)₂, (5%mol), toluene, 80 °C, O₂

Схема 25

Переходные металлы (4d- и 5d-элементы) доказали свою эффективность в активации связей C^{sp²}-H, приводящей к функционализированным соединениям при образовании связей C^{sp²}-C^{sp³} и C^{sp²}-гетероатом. Одним из ярких примеров являются реакции на палладиевых катализаторах. Для промышленных целей разработка таких процессов с участием менее дорогих и более распространенных металлов является высоко востребованной. В этом контексте медь получила особый интерес в последнее десятилетие, демонстрируя свою способность к различным типам преобразований [55-57].

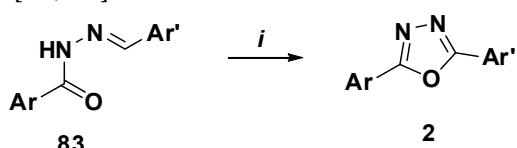
Одним из примеров применения медных нанокатализаторов является использование в синтезе замещенных оксадиазолов, которые были получены путем аэробной функционализации имина C^{sp²}-H из N-ароил-N-арилиденгидразинов [58]. Методика синтеза позволяет получать индивидуальные продукты с высоким выходом (75-90%) при умеренных условиях нагрева (80 °C) (Схема 26). После трех каталитических прогонов реакции медные катализаторы продемонстрировали ту же морфологию (анализы СЭМ и ТЭМ) и структуру (данные рентгеновской дифракции), что и те, которые наблюдались до использования, но показали небольшое снижение выхода. Данные исследования показали возможность циклического применения более дешевых катализаторов (в сравнении с палладиевыми) для синтеза гетероциклических структур.



R₁ = allyl, benzyl; R₂ = Py, 2,6-F₂C₆H₃, C₆F₅
i: CuONPS; Cs₂CO₃; DMSO, air, 80 °C

Схема 26

В качестве катализатора можно использовать соли меди (II), реакция характерна для получения диарилприводных 1,3,4-оксадиазолов (Схема 27), селективна и дает хороший выход (54-93%) [59, 60]:

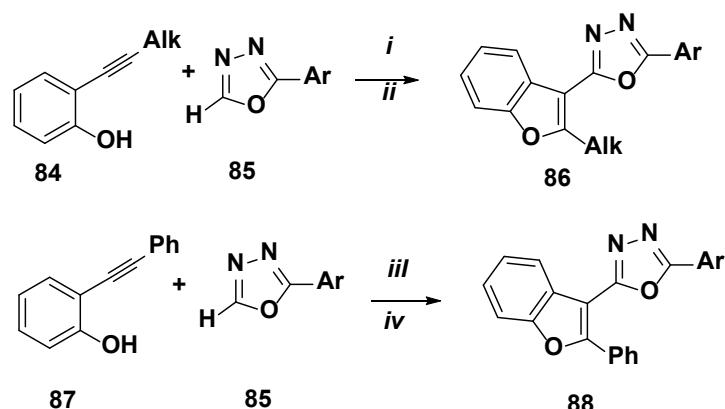


i: 10% Cu(OTf)₂, air, 1 equiv Cs₂CO₃

Схема 27



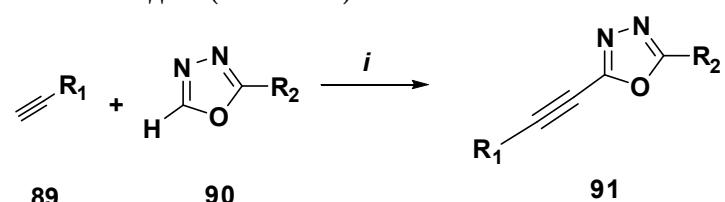
Также можно проводить реакцию получения 2,5-замещенных 1,3,4-оксадиазолов на медных катализаторах. Миура с коллегами [61, 62] сообщили о синтезе биарильных гетероциклов **86**, **88** посредством тандемного процесса оксикупрации/окислительного сочетания (Схема 28). Например, 2-алкинилфенолы **84**, **87** реагируют с 1,3,4-оксадиазолами **85** с использованием 1,10-фенантролина, CuF₂ и основания при комнатной температуре, что позволяет получить бигетероарильные продукты с хорошим или умеренным выходом (Схема 28). Было обнаружено, что соотношение 2:1 медь/лиганд имеет решающее значение для эффективности реакции. Для проведения данной реакции необходим кислород, поскольку реакция в атмосфере азота дает плохой выход целевых веществ.



i: 2 equiv CuF₂, 4 equiv 1,10-phenanthroline; *ii*: 3 equiv K₃PO₄, air, DMF, rt, 4-48 h; *iii*: 20% mol equiv CuF₂, 2 equiv 1,10-phenanthroline; *iv*: 2 equiv MnO₂

Схема 28

Еще один пример прямого перекрестного сочетания алкинов и азолов при катализе хлоридом меди (II) в атмосфере кислорода представлен в работе [63]. 1,3,4-Оксадиазолы **90** реагируют с терминальными алкинами **89**, что позволяет получить гетеросвязанный продукт **91** с хорошим выходом (Схема 29).

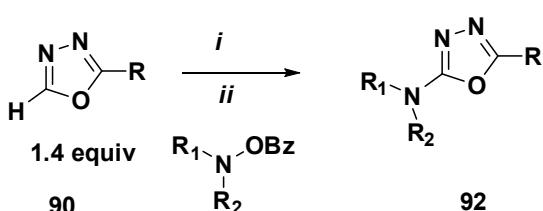


R₁ = C₆H₅, 4-tolyl, PhCH₂CH₂, 4-CF₃C₆H₄, R₂ = 4-tolyl, *t*-Bu, cyclohexenyl

i: 1 equiv CuCl₂, 2 equiv Na₂CO₃, 1 atm O₂, DMAc, 120 °C

Схема 29

В 2020 году Кнохель и коллеги [64] сообщили, что стратегия синтеза методом цинкования/катализ солями меди может быть применена к 1,3,4-оксадиазолам. 1,3,4-Оксадиазолы **90** могут быть введены в реакцию с цинком с образованием соответствующих дигетероарилцинковых производных, которые далее подвергаются электрофильному аминированию (Схема 30). Этот метод продемонстрировал очень хорошую толерантность к функциональным группам, в частности, со сложными эфирами, галогенидами и NH-амидами.

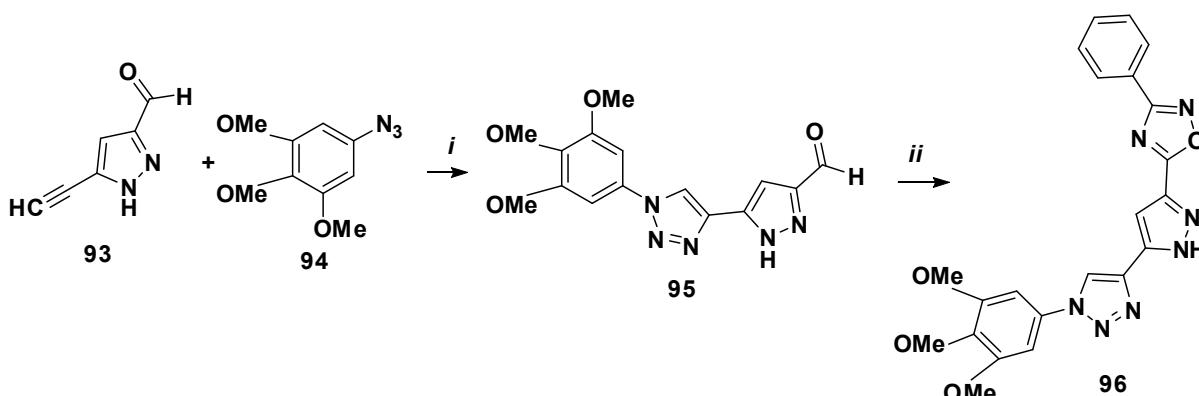


R = Pr, Bn; R₁R₂N = morpholino

i: TMP₂Zn·2MgCl₂·2LiCl (0.75 equiv), THF, rt; ii: Cu(OTf)₂, (15 mol%), THF, rt

Схема 30

Разработан метод получения 1,3,4-оксадиазол/1,2,3-тиазольного гибрида **96** [65]. При взаимодействии 5-этил-1*H*-пиразол-3-карбальдегида **93** с 5-азидо-1,2,3-триметоксибензеном **94** и иодидом меди (II) в водно-спиртовой среде был получен триазол **95**, который в дальнейшем вступал во взаимодействие с арилнитрилами в среде гидроксиламина, что приводило к образованию целевого продукта **96** (Схема 31).



i: CuI, EtOH/H₂O, 60°C, 6 h; ii: C₆H₅CN, NH₂OH·HCl, Et₃N, *t*-BuOH, 80°C, 18 h

Схема 31

Однореакторный синтез. Эйнсворт [66] впервые сообщил об однореакторном синтезе производных 1,3,4-оксадиазолов при взаимодействии гидразидов кислот **97** с ортоформиатами **98**. Недостатком данной реакции является высокий избыток ортоформиата и длительное время проведения. Согласно Эйнсворту, процесс включает конденсацию гидразида кислоты с ортоэфиром с образованием производного 1-алкоксиметилен-2-арилгидразида **99**, которое циклизуется через енольную форму **100** в соответствующее оксадиазольное кольцо **101** (схема 32).

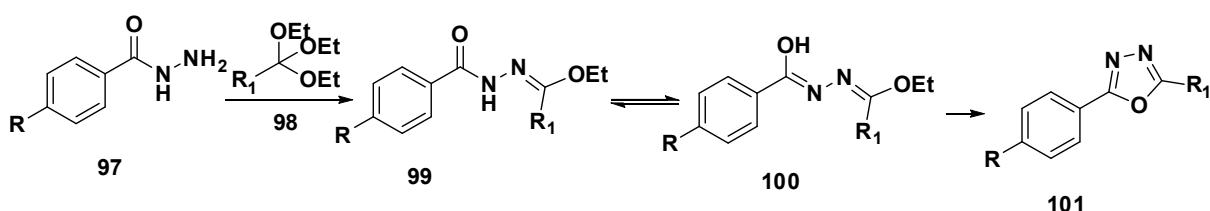
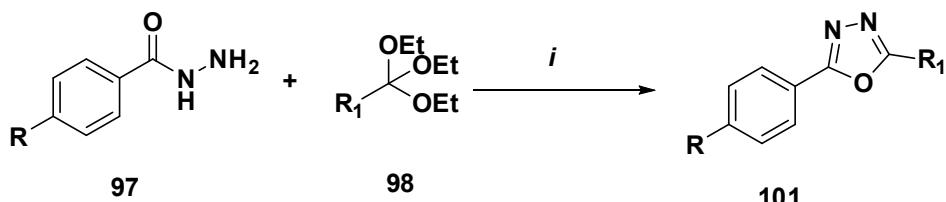


Схема 32

Недавно Полшеттивар с коллегами [67] сообщили об однореакторном синтезе различных производных 1,3,4-оксадиазолов по методике, разработанной Эйнсвортом при микроволновом облучении с использованием полимерных мембранных материалов марки «Нафион» (Nafion NR50) в качестве катализатора, реакцию проводили без



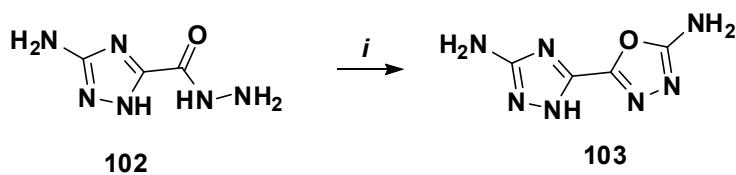
растворителя (Схема 33). Взаимодействие различных замещенных гидразидов бензойных кислот **97** с ортоэфирами **98**, проведенные при 80 °C под микроволновым облучением, дали отличный выход (80-90%) 1,3,4-оксадиазолов **101** всего за 10 мин.



i: Nafion NR50; MW, 80 °C

Схема 33

В работе [68] представлен одностадийный метод синтеза производных 2-(1,2,4-триазол-5-ил)-1,3,4-оксадиазола **103** действием на гидразиды карбоновых кислот **102** бромцианида:



i: BrCN

Схема 34

Применение. Производные 1,3,4-оксадиазолов являются важным классом биоактивных гетероциклов с широким спектром фармацевтической и биологической активности: антибактериальной [69-71], противораковой [72-75], противотуберкулезной [76, 77], а также являются ингибиторами большого спектра ферментов [78, 79]. Известны примеры коммерческих лекарственных препаратов с 1,3,4-оксадиазольным фрагментом: тиодазозин [80] и несапидил [81], которые являются антигипертензивными средствами, и антибиотики, такие как фурамизол [82], содержат ядро оксадиазола. 2-Амино-1,3,4-оксадиазолы продемонстрировали биологическую активность в качестве миорелаксантов и антимитотических средств [83, 84]. Примеры структур и применения 1,3,4-оксадиазолов с фармацевтической активностью представлены ниже.

Научная группа Чавеса [85] синтезировала комплекс золота (I), содержащий 1,3,4-оксадиазол (рис. 2), который показал благоприятную активность против мышиной меланомы.

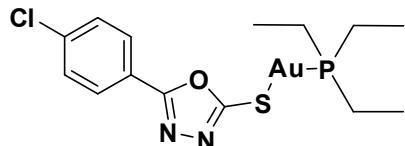


Рис. 2. Действующее вещество против мышевой меланомы

В [86] показан синтез 4-{5-[(пиридин-4-ил)амино]-1,3,4-оксадиазол-2-ил}фенола, который проявляет анальгетическую активность. Показано, что в сравнении с аспирином эффект от препарата, представленного на рис. 3, превосходит известный.

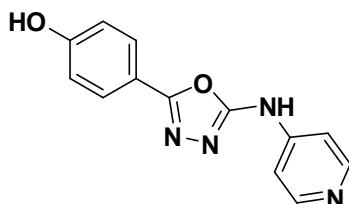


Рис. 3. Структурная формула 4-[5-(пиридин-4-ил)амино]-1,3,4-оксадиазол-2-илфенола

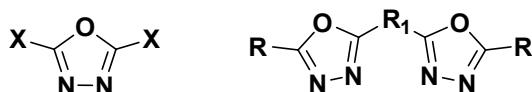
Органические π -сопряженные молекулы с полупроводниковыми и/или люминесцентными свойствами имеют потенциальные применения в качестве излучающих/переносящих заряд слоев в таких устройствах, как органические светодиоды (OLED), органические полевые транзисторы (OFET), органические тонкопленочные транзисторы (OTFT) и фотоэлектрические элементы [87, 88].

В работе [89] авторы исследовали 44 симметричных оксадиазолов с точки зрения переноса заряда, используя методы компьютерного моделирования. Для этого использовали данные о структуре молекул в твердом состоянии, полученные из базы кристаллографических данных (CSD). Было проанализировано два типа молекул: плоские и неплоские, причем среди них выделяли малые и большие молекулы [90].

У малых плоских молекул наблюдаются высокие энергии реорганизации для переноса как дырок, так и электронов. Это связано с равномерным распределением электронной плотности по всей молекуле (делокализация). Из-за плотной упаковки такие молекулы имеют большие значения интеграла переноса заряда, что способствует эффективному переносу заряда.

У больших плоских молекул оксадиазола энергии реорганизации ниже, благодаря лучшей делокализации электронных состояний. Высокая плотность упаковки в твердом состоянии обеспечивает большие интегралы переноса, способствуя балансу в переносе заряда (рис. 4).

Такие методики исследования применяются для разработки новых компонентов OLED-материалов, улучшая их эффективность переноса заряда.



X: Ph, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -OC(CH₃)₃, -NH₂, *p*-tolyl

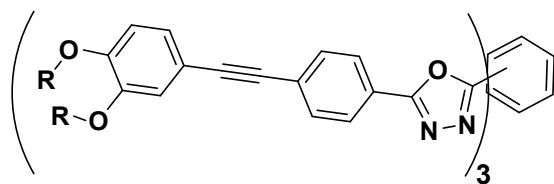
R₁ = 4-C₆H₄, 2-C₆H₄, 5,5'-biphenyl, 2,2'-biphenyl, 2-pyridine

Рис. 4. Некоторые исследуемые структуры

Авторы [91] синтезировали и исследовали две молекулы на основе 1,3,4-оксадиазола — FD16 и FD12 (рис. 5). Они формируют столбчатые мезофазы в широком температурном диапазоне. Соединение FD12 при охлаждении образует прозрачную стекловидную пленку с сохраненным жидкокристаллическим порядком и ярко-синей люминесценцией (квантовый выход 26%), что делает ее перспективной для OLED и дисплеев. Обе молекулы образуют люминесцентные гели в декане с колончатым расположением молекул. Оптические свойства гелей зависят от длины алкильной цепи: гель из FD12 имеет синюю эмиссию, а из FD16 — голубовато-зеленую. Изменение молекулярной структуры влияет на макроскопические свойства, демонстрируя



потенциал для точной настройки оптических характеристик в мягких органических материалах.



FD12: R=C₁₂H₂₅; FD16: R=C₁₆H₃₃

Рис. 5. Структура молекул FD12 и FD16 на основе 1,3,4-оксадиазола

Известно применение производных 1,3,4-оксадиазолов в создании материалов, излучающих глубокий синий цвет [92]. Были получены *o*-гидроксифенилзамещенные 1,3,4-оксадиазолы, которые способны образовывать устойчивые металлогорганические комплексные соединения, применяемые в качестве органических светодиодов. Полученные комплексные соединения были изучены с помощью УФ-спектроскопии. Исследования показали, что полученные соединения излучают в сине-зеленой области с аномально высоким сдвигом Стокса (6546-14053 см⁻¹).

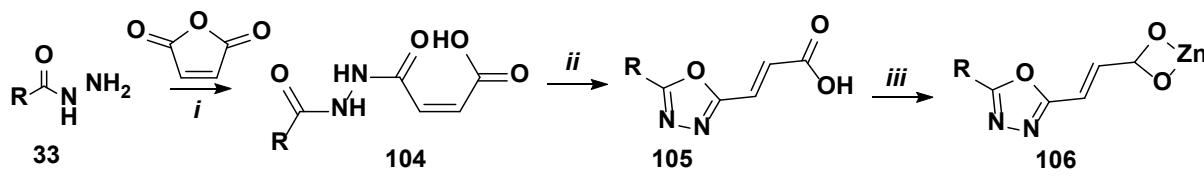


Схема 35

Также было изучено влияние свойств растворителя и введенных групп в замещенную молекулу 1,3,4-оксадиазола [93]. Спектры люминесценции в толуоле и ацетонитриле показали пик в длинноволновой области с аномально большим сдвигом Стокса (10471-10799 см⁻¹), возникающий в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) от фенольной и гидроксильной группы к ближайшему атому азота в гетероцикле. Однако в высокополярном ДМСО спектр имеет пик в коротковолновой области с нормальным сдвигом Стокса, что показывает ингибирующее воздействие высокополярного ДМСО на полученные структуры.

Использование аprotонных растворителей позволяет использовать полученные соединения в качестве люминофоров в коротковолновой области.

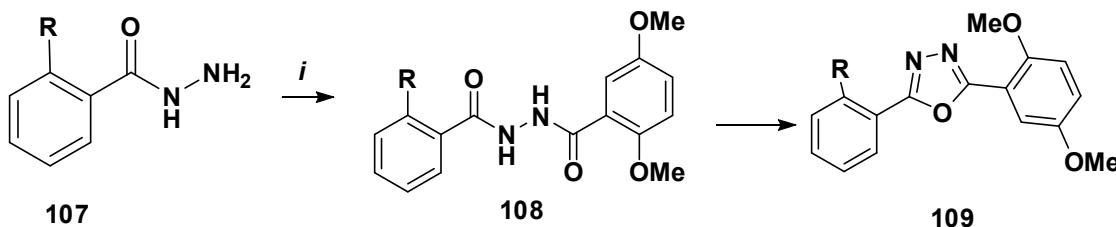
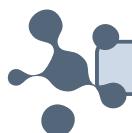
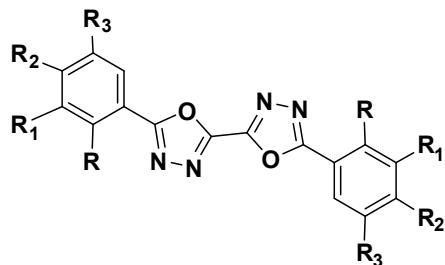


Схема 36



Ученые [94] также изучали влияние метоксигрупп на гетероциклическое ядро. Было рассмотрено несколько структур: как симметрично замещенных, так и нет. Был сделан вывод о том, что введение метоксигруппы в симметричные фенилзамещенные производные би-1,3,4-оксадиазола может эффективно приводить к появлению люминесцентных свойств соединения: появление красных сдвигов. Более того, все монозамещенные соединения демонстрируют более высокие квантовые выходы в различных растворителях, чем полизамещенные соединения. Все экспериментальные данные доказаны теоретическими квантовыми расчетами.



1. R=R₁=R₂=R₃=H; 2. R₁=R₃=OCH₃, R=R₂=H; 3. R₁=R₂=R₃=OCH₃, R=H

Рис. 6. Метоксизамещенные производные 1,3,4-оксадиазола

Теми же исследователями были рассмотрены структуры, содержащие дополнительное бензольное кольцо [95]. Молекула С показывает увеличение флуоресценции с увеличением полярности растворителя. Также она более способна и устойчива к переносу заряда из-за геометрии молекулы, что подтверждено теоретическим анализом карты электронной плотности и заряда.

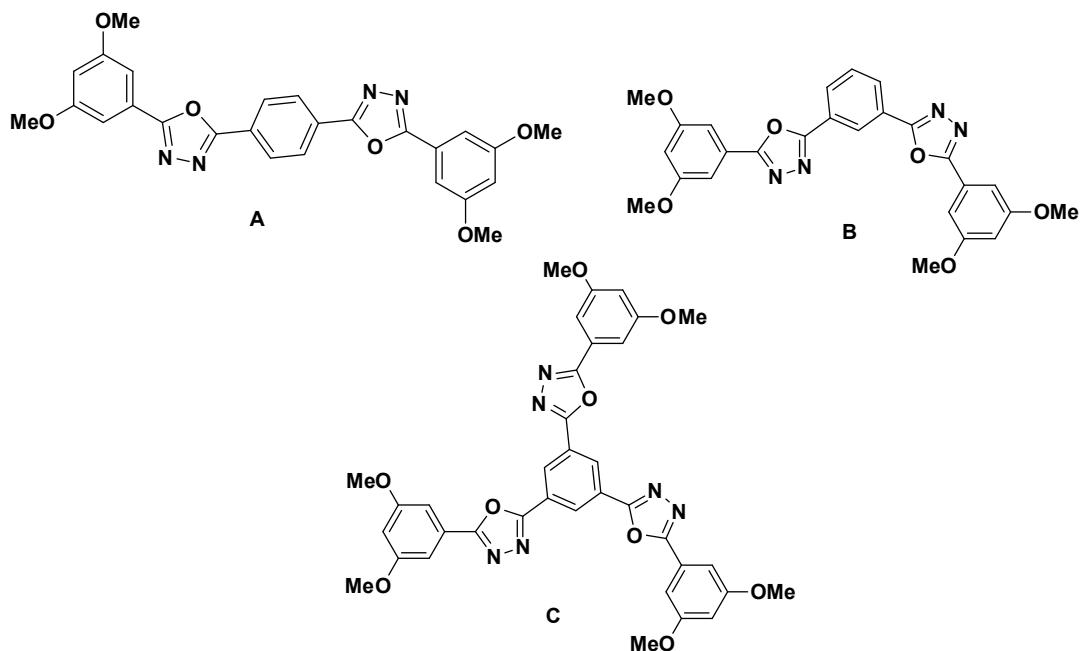


Рис. 7. Метоксифенильные замещенные 1,3,4-оксадиазола

Учеными [96] был синтезирован ряд из пяти донорно-π-акцепторных излучающих материалов, состоящих из акцепторного фрагмента 1,3,4-оксадиазола, который был симметрично или асимметрично замещен дендритными карбазольными донорами



(TTAC и terCBz). Было доказано, что все материалы, содержащие доноры TTAC, демонстрируют TADF с излучением от голубого до зеленого в твердом состоянии.

В источнике [97] описывается разработка нового флуоресцентного хемосенсора на основе оксадиазола: 2-(2-гидроксифенил)-5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол (HMOD). Свойства флуоресценции были изучены у комплексного соединения с цинком (II) в растворе этанол : буфер ($\text{pH}=7.0$) = 9:1. Излучение флуоресценции усилилось при длине волны $\lambda=430$ нм после добавления цинка в раствор. Результаты показали, что HMOD является высокоселективным и чувствительным хемосенсором для определения Zn^{2+} в присутствии ионов других металлов. Этот флуоресцентный зонд может быть использован в качестве потенциального кандидата в различных биологических средах.

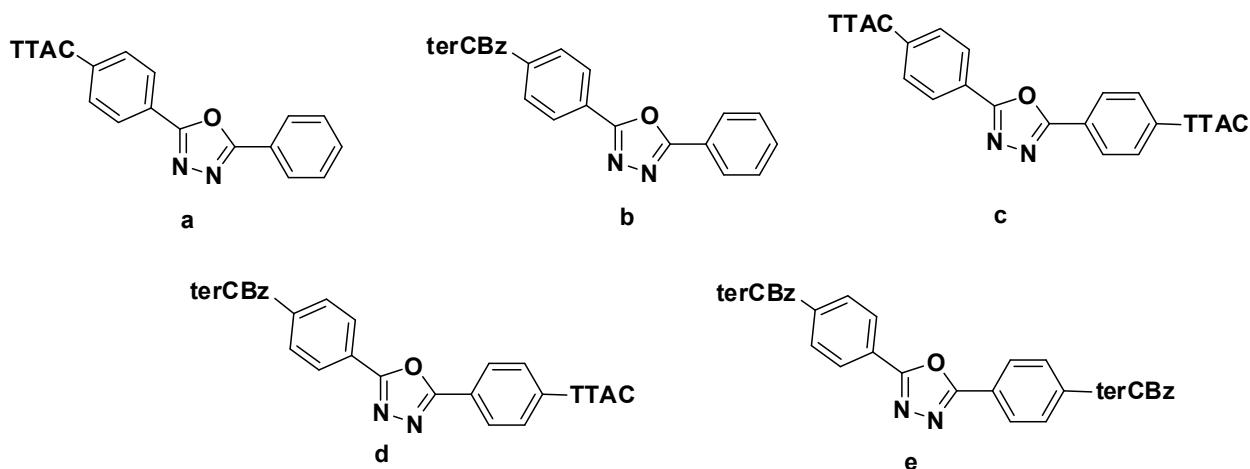


Рис. 8. Донорно- π -акцепторные излучающие материалы, состоящие из акцепторного фрагмента 1,3,4-оксадиазола

Авторами [97] были использованы методы *ab initio* HF и DFT для исследования свойств основного и возбужденного состояний ряда производных хиноидов 1,3,4-оксадиазола. По мере увеличения электронодонорной способности замещенных групп больше отрицательных зарядов переносилось на центрированную оксадиазольную единицу внутримолекулярным путем, в результате чего зазор HOMO-LUMO уменьшается, а пики поглощения и излучения смещаются в красную сторону. Свойства: энергия возбуждения, энергия излучения, смещение растворителя и относительная интенсивность пиков поглощения в различных растворителях были определены расчетами TDDFT, которые были согласованы с экспериментальными результатами.

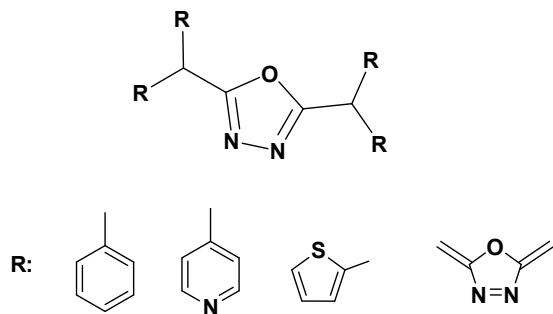


Рис. 9. Молекулярная структура для расчетной модели



В исследовании [98] были рассмотрены молекулы **a** и **b** для применение различных квантовых химических расчетов (рис. 10). Применяли методы DFT и TD-DFT. После выполнения расчетов был сделан вывод о том, что молекула **b** с симметричным строением имеет потенциал для использования его в качестве излучателя глубокого синего цвета.

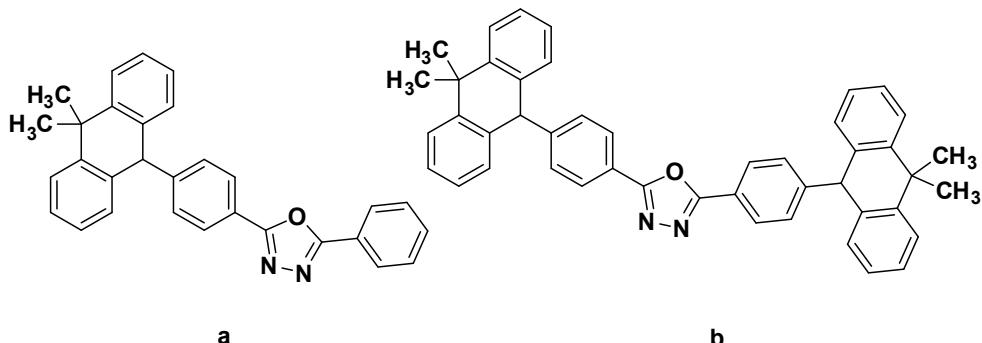


Рис. 10. Молекулы, используемые в исследованиях [100]

В статье [99] описывали синтез и люминесцентные свойства соединения, представленного на (рис. 11). Хемосенсор может взаимодействовать с Zn^{2+} в соотношении 1:1 и демонстрировать высокоселективную и чувствительную флуоресцентную реакцию на Zn^{2+} по сравнению с ионами других металлов в водном растворе ацетонитрила.

Было обнаружено, что процесс повышения флуоресценции в основном обусловлен стабильной электрофильной атакой иона Zn^{2+} на фенольный атом кислорода, обладающий свойствами обогащения электронами и эффективным предотвращением крутильных движений двух арильных фрагментов в 2-гидрокси-фенил-1,3,4-оксадиазольной группе, сопровождающих образование нового комплекса с жесткой плоской структурой и блокированием неизлучающих переходов.

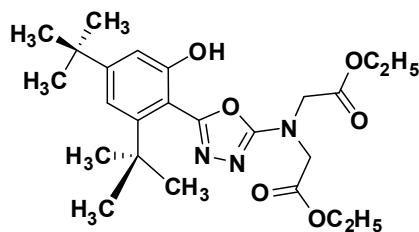


Рис. 11. Хемосенсор

В исследованиях [100] рассматривается влияние тиофеновых звеньев на 1,3,4-оксадиазольное кольцо и его флуоресцентные свойства. Количество тиофеновых звеньев показывает смещение спектров в длинноволновую область.

Исследования показали, что данные соединения (рис. 12) обладают фотолюминесценцией, излучая свет от синего до зелёного в растворе ТГФ с максимумом излучения в диапазоне от 434 до 537 нм. Это свойства они сохраняют и в твердом агрегатном состоянии, как в прототипах OLED-устройств «хозяин-гость», что дает им перспективу в создании новых компонентов.

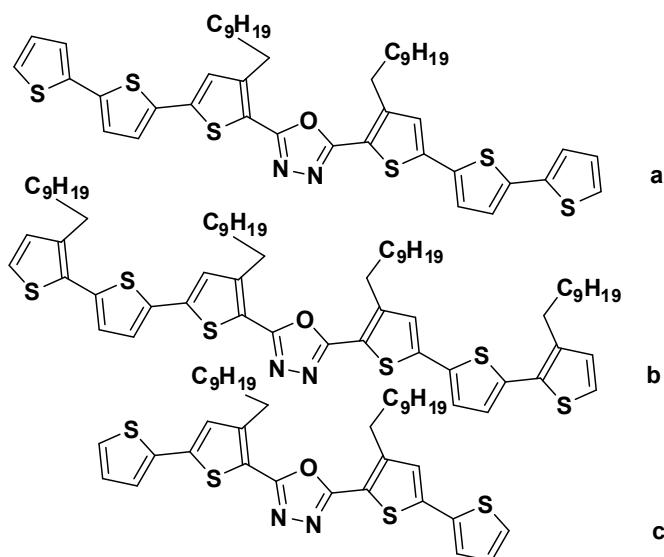


Рис. 12. Тиофензамещенные 1,3,4-оксадиазолы

Авторы [101] синтезировали жидкокристаллический дендример, содержащий в своей структуре оксадиазольный гетероцикл. Свойства жидких кристаллов в дендримерах значительно улучшены по сравнению с мезогенными предшественниками. Рентгеновские исследования выявили интересные структурные детали, касающиеся упаковки этих соединений в их мезофазах. На основе результатов экспериментов были предложены некоторые супрамолекулярные модели. В частности, наблюдается взаимодействие между соседними слоями или колоннами, степень которого зависит от длины промежутка и изомера оксадиазола.

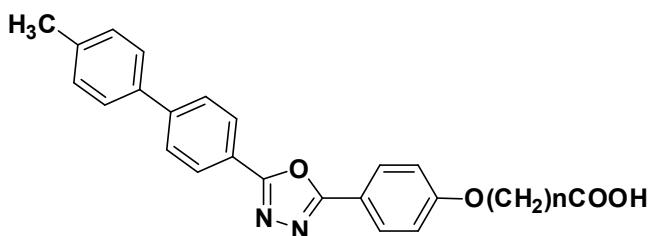


Рис. 13. Жидкокристаллический дендример на основе 1,3,4-оксадиазола

Выводы

Производные 1,3,4-оксадиазолов являются перспективными соединениями для получения лекарственных препаратов. Соединения, имеющие в своей структуре оксадиазольный фрагмент, применяются для лечения артрита, астмы, воспаления кишечника, а также для лечения рака и вирусов. Они обладают широким спектром биологической активности, включая антибактериальное, противосудорожное и анальгетическое действие, кроме того, являются антагонистами гистаминового рецептора H₄ и обладают цитотоксическим действием.

Несмотря на большое разнообразие применяемых в практической медицине лекарственных препаратов, эффективность их действия снижается из-за появления резистентных форм опухолей и микроорганизмов, наличия побочных эффектов. По этой



причине создание новых лекарственных препаратов и активных фармацевтических субстанций остается актуальной задачей для развития химии 1,3,4-оксадиазолов.

Кроме того, 1,3,4-оксадиазолы применяются в производстве красителей и полимеров, фотоизлучающей технике, в качестве исходных соединений для термоустойчивых фотопленок, для ингибирования коррозии, создания хиральных катализаторов и металлокселективных хемодатчиков.

Такое обширное применение производных 1,3,4-оксадиазолов доказывает актуальность разработок в данной области химии и универсальность применения данных соединений.

Список источников

1. Несынов Е. П., Греков А.П. Химия производных 1,3,4-оксадиазола. *Успехи химии*, 1964, 10, 1184-1197.
2. Beal D.M., Bryans J.S., Johnson P.S., Newman J., Pasquinet C., Peakman T.M., Ryckmans T., Wheeler S. Preparation of triazolobenzodiazepine derivatives as Vasopressin V1a antagonists. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(45), 5913-5917. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.011.
3. Tran T.P., Patel N., Samas B., Schwarz J.B. Robust preparation of novel imidazo[5,1-b][1,3,4]oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7(24), 5063-5066. DOI: 10.1039/B916188K.
4. El-Ziaty A., Abdalh A., Hamed A., Shiba S., Abdulla A. Synthesis of Novel 2-Propenoyl Amides, Esters, Heterocyclic Compounds and Their Screening as Antifungal and Antibacterial Agents. *Eur. J. Chem.*, 2012, 3(1), 65-70. DOI: 10.5155/eurjchem.3.1.65-70.518.
5. Mutchu B.R., Kotra V., Onteddu S.R., Boddapati S.N.M., Bollikolla H.B. Synthesis, Cytotoxicity and Antimicrobial Evaluation of Some New 2-Aryl,5-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles and 1,3,4-Thiadiazoles. *Chemistry Africa*, 2019, 2, 15-20. DOI: 10.1007/s42250-018-00034-x.
6. Volonterio A., Moisan L., Rebek J. Catalytic Asymmetric Synthesis of Chiral Amines via Dynamic Kinetic Resolution. *J. Org. Lett.*, 2007, 9(19), 3733-3736. DOI: 10.1021/o1701487g.
7. Baxendale I.R., Ley S.V., Martinelli M. The Synthesis of Heterocyclic Compounds Using Flow Chemistry. *Tetrahedron*, 2005, 61(22), 5323-5349. DOI: 10.1016/j.tet.2005.03.062.
8. Brown B.J., Clemens I.R., Neesom J.K. Diisopropylcarbodiimide: A novel reagent for the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles on solid-phase. *Synlett*, 2000, 131-133. DOI: 10.1002/9780470187975.ch3.
9. Brain C.T., Brunton S.A. A new convenient synthesis of 5-aryl-2-(arylamino)-1,3,4-oxadiazole derivatives. *Synlett*, 2001, 2001(3), 0382-0384. DOI: 10.1055/s-2001-11404.
10. Wang Y., Sauer D.R., Djuric S.W. Novel Approaches to the Synthesis of Benzodiazepine Derivatives. *TetrahedronLett.*, 2006, 47(1), 105-108. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.10.131.
11. Reddy C.H.K., Reddy P.S.N., Ratnam C.V. A Facile Synthesis of 2-Aryl-3,4-dihydro-5H-1,3,4-benzotriazepin-5-ones. *Synthesis*, 1983, 10, 842-844. DOI: 10.1055/s-1983-30538.
12. Sharba A.H.K., Al-Bayati R.H., Aouad M. Synthesis of oxadiazoles, triazoles and triazole derived from Benzo[b]thiophene. *Molecules*, 2005, 10(9), 1161-1168. DOI: 10.3390/10091161.
13. Deepak S., Rakshit A., Ritu V. Microwave-Assisted Synthesis of Some 1,3,4-Oxadiazole Derivatives and Evaluation of Their Antibacterial and Antifungal Activity. *Org. Chem. Int.* 2014, 1, 694060. DOI: 10.1155/2014/694060.
14. Kaur H., Kumar S., Vishwakarma P., Sharma M. Synthesis and antipsychotic and anticonvulsant activity of some new substituted oxa/thiadiazolylazetidinonyl/thiazolidinonylcarbazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(7), 2777-2783. DOI: 10.1016/j.ejmch.2010.02.060.
15. Majumdar P., Pati A., Patra M., Kanta R., Behera A.K., Behera R.K. Acid Hydrazides, Potent Reagents for Synthesis of Oxygen-, Nitrogen-, and/or Sulfur-Containing Heterocyclic Rings. *Chem. Rev.*, 2014, 114(5), 2942-2977. DOI: 10.1021/cr300122t.



16. Kucukguzel G.S., Kucukguzel I., Tatar E., Rollas S., Sahin F., Gulluce M., De Clercq E., Kabasakal L. Synthesis of some novel heterocyclic compounds derived from diflunisal hydrazide as potential anti-infective and anti-inflammatory agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2007, 42(7), 893-901. DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.12.038.
17. Metwally M.A., Bondock S., El-Azap H., Ez-Eldin Kandeel M. Thiosemicarbazides: synthesis and reactions. *J. Sulfur Chem.*, 2011, 32(5), 489-519. DOI: 10.1080/17415993.2011.601869.
18. Asghar S. F., Yasin K. A., Habib-ur-Rehman, Aziz S. Synthesis and cyclisation of 1,4-disubstituted semicarbazides. *Nat. Prod. Res.*, 2010, 24(4), 315-325. DOI: 10.1080/14786410802435935.
19. Azab M.E., Kassab E.A., El-Hashash M.A., Ali R.S. New Heterocyclic Compounds Containing Phosphorus and Sulfur. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2009, 184(3), 610-625. DOI: 10.1080/10426500802243182.
20. Sun X.W., Liang H.-T., Zhang Z.-Y. Synthesis and antibacterial activity of 4-aryl-1-(1-pchlorophenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonyl)thiosemicarbazides and their related heterocyclic derivatives. *Indian J. Chem.*, 1999, 38B, 679-683.
21. Li Z., Wang X. Synthesis and Biological Evaluation of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Indian J. Chem.*, 2003, 42B, 941-944.
22. Rostom S.A.F., Shalaby M.A., El-Demellawy M.A. Design and Synthesis of Novel Anticancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, 38(11-12), 959-974. DOI: 10.1016/j.ejmech.2003.08.003.
23. Vasoya S.L., Patel M.R., Dobarria S.V., Joshi H.S. Microwave-Assisted Synthesis of Thiazole Derivatives. *Indian J. Chem.*, 2005, 44B, 405-409.
24. Kocyigit-Kaymakcoglu B., Oruc-Emre E.E., Unsalan S., Tabanca N., Khan S.I., Wedge D.E., Iscan G., Demirci F., Rollas S. Synthesis and biological activity of hydrazide-hydrazone and their corresponding 3-acetyl-2,5-disubstituted-2,3-dihydro1,3,4-oxadiazoles. *Med. Chem. Res.*, 2012, 21, 3499-3508. DOI: 10.1007/s00044-011-9882-z
25. Joshi S.D., Vagdevi H.M., Vaidya V.P., Gadaginamath G.S. Synthesis and Antitubercular Activity of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, 43(9), 1989-1996. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.11.016.
26. Leung D., Du W., Hardouin C., Cheng H., Hwang I., Cravatt B.F., Boger D.L. Discovery of an exceptionally potent and selective class of fatty acid amide hydrolase inhibitors enlisting proteome-wide selectivity screening: concurrent optimization of enzyme inhibitor potency and selectivity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005, 15(5), 1423-1428. DOI: 10.1016/j.bmcl.2004.12.085.
27. Garfunkle J., Ezzili C., Rayl T.J., Hochstatter D.G., Hwang I., Boger D.L. Optimization of the central heterocycle of alpha-ketoheterocycle inhibitors of fatty acid amide hydrolase. *J. Med. Chem.*, 2008, 51(15), 4392-4403. DOI: 10.1021/jm800136b.
28. Campbell E.L., Zuhl A.M., Liu C.M., Boger D.L. Total synthesis of (+)-fendleridine (aspidoalbidine) and (+)-1-acetylaspidalbidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(9), 3009-3012. DOI: 10.1021/ja908819q.
29. Nayak A.S., Baby G., Bhavani P.D., Madhukar G., Niharikha B., Sudha K. Design, microwave assisted synthesis and characterization of oxadiazoles. *World J. Pharm. Res.*, 2023, 12(13), 991-995. DOI: 10.20959/wjpr202313-29065.
30. Wagner E., Al-Kadasi K., Zimecki M., Sawka-Dobrowolska W. Antiproliferative Activity of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, 43(11), 2498-2504. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.01.035.
31. Desforges G., Bombrun A., Quattropani A. Solid-Phase Synthesis of Heterocyclic Libraries. *J. Comb. Chem.*, 2008, 10(5), 671-680. DOI: 10.1021/cc800083h.
32. Hedrick J.L., Twieg R. Design of High-Performance Polymers for Electronic Applications. *Macromolecules*, 1992, 25(7), 2021-2025. DOI: 10.1021/ma00033a028.
33. Badri R., Gorjizadeh M. Synthesis of Phosphorus-Containing Heterocycles. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2010, 185(3), 544-549. DOI: 10.1080/10426500902840887.
34. Brockmeyer F., van Gerven D., Saak W., Martens J. Two sequential multicomponent reactions: synthesis of thiazolidin-4-yl-1,3,4-oxadiazoles under mild conditions. *Synthesis*, 2014, 46(12), 1603-1612. DOI: 10.1055/s-0033-1341043.
35. Bio M.M., Javadi G., Song Z.J. An improved synthesis of N-isocyanoiminotriphenylphosphorane and its use in the preparation of diazoketones. *Synthesis*, 2005, (1), 19-21. DOI: 10.1055/s-2004-834928.



36. **Frohlichova Z., Tomascikova J., Imrich I., Kristian P., Danihel I., Bohm S., Sabolova D.** Synthesis and properties of novel biologically interesting polycyclic 1,3,4-oxadiazoles containing acrididine/acridone moieties. *Heterocycles*, 2009, 77(2), 1019–1035. DOI: 10.3987/COM-08-S(F)80.
37. **Pitasse-Santos P., Sueth-Santiagob V., Marco E.F. Lima.** 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazoles as Scaffolds in the Development of Antiparasitic Agents. *Sociedade Brasileira de Química*, 2018, 29(3), 435–456. DOI: 10.21577/0103-5053.20170208.
38. **Ida Angel Priya Samuel Rajan, Saravanakumar Rajendran.** DABCO-catalyzed esterification of N-pivaloyl-activated amides. *Org. Biomol. Chem.*, 2024, 22, 5170–5180. DOI: 10.1039/D4OB00752B.
39. **Lam K.S., Salmon S.E., Hersh E.M., Hruby V.J., Kazmierski W.M., Knapp R.J.** A New Type of Synthetic Peptide Library for Identifying Ligand-Binding Activity. *Nature*, 1991, 354, 82–84.
40. **DeWitt S.H., Kiely J.S., Stankovic C.J., Schroeder M.C., Cody D.M.R., Pavia M.R.** Diversomers - An Approach to Nonpeptide, Nonoligomeric Chemical Diversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1993, 90, 6909–6913. DOI 10.1073/pnas.90.15.6909.
41. **Van Hattum H., Waldmann H.** Biology-Oriented Synthesis: Harnessing the Power of Evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11853–11859. DOI: 10.1021/ja505861d.
42. **Wilk W., Zimmermann T.J., Kaiser M., Waldmann H.** Principles, Implementation, and Application of Biology-Oriented Synthesis (BIOS). *Biol. Chem.*, 2010, 391, 491–497. DOI: 10.1515/BC.2010.013.
43. **Cankarova N., Krchnak V.** Solid-Phase Synthesis Enabling Chemical Diversity. In *Diversity-Oriented Synthesis: Basics and Applications in Organic Synthesis, Drug Discovery, and Chemical Biology*; Trabocchi, A., Ed.; Wiley: New York, 2013; pp 201–252. DOI: 10.1002/9781118618110.ch7.
44. **Hwang J.Y., Choi H.S., Lee D.H., Gong Y.D.** Solid-Phase Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Selective, Reagent-Based Cyclization of Acylthiocarbamate Resins. *J. Comb. Chem.*, 2005, 7, 816–819. DOI: 10.1021/cc0500957.
45. **Abdildinova A., Gong Y.D.** Current Parallel Solid-Phase Synthesis of Drug-like Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives for Combinatorial Chemistry. *ACS Comb. Sci.*, 2018, 20, 309–329. DOI: 10.1021/acscombisci.8b00044.
46. **Yang S.J., Choe J.H., Abdildinova A., Gong Y.D.** A Highly Efficient Diversification of 2-Amino/Amido-1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Reagent-Based Cyclization of Thiosemicarbamide Intermediate on Solid-Phase. *ACS Comb. Sci.*, 2015, 17, 732–741. DOI: 10.1021/acscombisci.5b00140.
47. **Yang S.J., Choe J.H., Gong Y.D.** Solid-Phase Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Desulfurative Cyclization of Thiosemicarbamide Intermediate Resin. *ACS Comb. Sci.*, 2016, 18, 499–506. DOI: 10.1021/acscombisci.6b00071.
48. **Ha J.E., Yang S.J., Gong Y.D.** Construction of 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Library with a High Level of Skeletal Diversity Based on Branching Diversity-Oriented Synthesis on Solid-Phase Supports. *ACS Comb. Sci.*, 2018, 20, 82–97. DOI: 10.1021/acscombisci.7b00174.
49. **Kwon H.J., Kim Y.J., Han S.Y., Gong Y.D.** Design and Solid-Phase Parallel Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Thiazole Derivatives via Cyclization Reaction with a Carbamimidothioate Linker. *ACS Comb. Sci.*, 2019, 21, 482–488. DOI: 10.1021/acscombisci.9b00039.
50. **Fu G.Y., Sheng S.R., Liu X.L., Cai M.Z., Huang X.** Solid-Phase Organic Synthesis of Vinyl-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles Using Polymer-Bound α -Selenopropionic Acid. *Synth. Commun.*, 2008, 38, 4240–4249. DOI: 10.1080/00397910802324518
51. **Wang Y.G., Xu W.M., Huang X.** Selenium-Based Safety-Catch Linker: Solid-Phase Synthesis of Vinyl-Substituted Oxadiazoles and Triazoles. *J. Comb. Chem.*, 2007, 9, 513–519. DOI: 10.1021/cc0700187.
52. **Brown B.J., Clemens I.R., Neesom J.K.** Diisopropylcarbodiimide: A Novel Reagent for the Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles on Solid-Phase. *Synlett*, 2000, 1, 131–133. DOI: 10.1002/9780470187975.ch3.
53. **Lutun S., Hasiak B., Couturier D.** Efficient Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles under Mild Conditions. *Synth. Commun.*, 1999, 29(1), 111–116. DOI: 10.1080/00397919908085741.
54. **Fang T., Tan Q.T., Ding Z.W., Liu B.X., Xu B.** Pd-Catalyzed Oxidative Annulation of Hydrazides with Isocyanides: Synthesis of 2-Amino-1,3,4-oxadiazoles. *Org. Lett.*, 2014, 16, 2342–2345. DOI: 10.1021/ol5006449.
55. **Liu T., Fu H.** Copper-Catalyzed Synthesis of N-Heterocyclic Compounds. *Synthesis*, 2012, 44, 2805–2824. DOI: 10.1055/s-0032-1316763; Art ID: SS-2012-E0420-R.



56. **Giri R., Thapa S.** Copper-Catalyzed Cross-Couplings of Organometallic Reagents with and without Assistance from PN Ligands. *Synlett*, 2015, 11, 709–715. DOI: 10.1055/s-0034-1380121.
57. **Daugulis O., Do H.-Q., Shabashov D.** Palladium- and Copper-Catalyzed Arylation of Carbon-Hydrogen Bonds. *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1074–1086. DOI: 10.1021/ar9000058.
58. **Murty M.S.R., Penthala R., Buddana S.K., Prakasham R.S., Das P., Polepalli S., Jain N., Bojja S.** *Med. Chem. Res.*, 2014, 23, 4579–4594. DOI: 10.1007/S00044-014-1025-X.
59. **Guin S., Ghosh T., Rout S.K., Banerjee A., Patel B.K.** Cu(II) Catalyzed Imine C-H Functionalization Leading to Synthesis of 2,5-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles. *Org. Lett.*, 2011, 13(22), 5976-5979. DOI: 10.1021/ol202409r.
60. **Hachiya H., Hirano K., Satoh T., Miura M.** Nickel-Catalyzed Direct CH Arylation and Alkenylation of Heteroarenes with Organosilicon Reagents. *Angew. Chem.*, 49(12), 2202-2205 DOI: 10.1002/anie.200906996.
61. **Zhang C., Jiao N.** Pd-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unprotected Indoles Activated by Bronsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(26), 8909–8911. DOI: 10.1021/ja103668q.
62. **Hachiya H., Hirano K., Satoh T., Miura M.** Copper-Mediated Annulative Direct Coupling of o-Alkynylphenols with Oxadiazoles: A Dehydrogenative Cascade Construction of Biheteroaryls. *Org. Lett.*, 2011, 13(12), 3076-3079. DOI: 10.1021/ol200975j
63. **Bouarfa S., Graßl S., Ivanova M., Langlais T., Bentabed-Ababsa G., Lassagne F., Erb W., Roisnel T., Dorcet V., Knochel P., Mongin F.** Copper- and Cobalt-Catalyzed Syntheses of Thiophene-Based Tertiary Amines. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, 2019(20), 3244-3258. DOI: 10.1002/ejoc.201900276
64. **Schwärzer K., Tüllmann C.P., Graßl S., Górska B., Brocklehurst C.E., Knochel P.** Functionalization of 1,3,4-Oxadiazoles and 1,2,4-Triazoles via Selective Zincation or Magnesiation Using 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl Bases. *Org. Lett.*, 2020, 22, 1899–1902. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00238.
65. **Kushwaha D., Tiwari V.K.** Click Inspired Synthesis of 1,2,3-Triazole-linked 1,3,4-Oxadiazole Glycoconjugates. *J. Heterocycl. Chem.*, 2017, 54(4), 2454–2462. DOI: 10.1002/slct.201700347.
66. **Ainsworth C.** The Chemistry of Isocyanates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 77(5), 1148-1150. DOI: 10.1021/ja01610a019.
67. **Polshettiwar V., Varma R.S.** Greener and expeditious synthesis of bioactive heterocycles using microwave irradiation. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 879-883. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.11.165.
68. **Dong Z., Wu Z., Zhang Q., Xu Y., Lu G.P.** 2-(1,2,4-Triazole-5-Yl)-1,3,4-Oxadiazole as a Novel Building Block for Energetic Materials. *Front. Chem.*, 2022, 10, 1-11. DOI: 10.3389/fchem.2022.996812.
69. **Frederico Rozada A.M., Maçon C., Santos J.L.A., Ferreira R.M., da Motta Dacome M.L.F., Mendes R.P., Vicente Seixas F.A., Caleffi K., Basso E.A., de Freitas Gauze Bandoch G.** Synthesis and antimicrobial evaluation of hybrids methoxynaphthalene-N-acylhydrazone/1,3,4-oxadiazoles. *Future Med. Chem.*, 2025, 17(8), 885–898. DOI: 10.1080/17568919.2025.2491292.
70. **Andriato P.M., Baldin V.P., de Almeida A.L., Sampiron E.G., de Vasconcelos S.S.N., Caleffi-Fercioli K.R., Scodro R.B.L., Meneguello J.E., Maigret B., Kioshima É.S., Cardoso R.F.** 1,3,4-oxadiazoles with effective anti-mycobacterial activity. *Lett. Appl. Microbiol.*, 2025, 78(3), ovaf029. DOI: 10.1093/lambio/ovaf029.
71. **Giray B., Kaya N., Fiabane M., Buyuk A.S., Küçük H.B., Sardas S., Mori M.** Biological Evaluation and Computational Modelling Studies on N-acyl Hydrazone and 2,5-Substituted 1,3,4-Oxadiazole Derivatives as Non-toxic Antimicrobial Agents. *Curr. Pharm. Des.*, 2025, Feb 6. DOI: 10.2174/0113816128361524250131110036.
72. **Wang G., Tan Y., Zou H., Sui X., Wang Z., Satz A.L., Kuai L., Su W., Zhang Q.** DNA-Compatible Cyclization Reaction to Access 1,3,4-Oxadiazoles and 1,2,4-Triazoles. *Org. Lett.*, 2024, 26(7), 1353–1357. DOI: 10.1021/acs.orglett.3c04240.
73. **Le H.T., Do K.M., Nguyen Q.P., Doan C.N.M., Nguyen N.A., Phan T.T., Tran X.T.C., Ha Q.T.K., Tran Q., Morita H., Bui H.T.B.** Syntheses and Cytotoxicities of Quinazolinone-Based Conjugates. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 2024, 72(1), 61–67. DOI: 10.1248/cpb.c23-00674.
74. **Kumar G., Kumar R., Mazumder A., Salahuddin, Kumar U.** 1,3,4-Oxadiazoles as Anticancer Agents: A Review. *Recent Pat. Anticancer Drug Discov.*, 2024, 19(3), 257–267. DOI: 10.2174/1574892818666230727102928.
75. **Ilovaisky A.I., Scherbakov A.M., Miciurov D., Chernoburova E.I., Merkulova V.M., Bogdanov F.B., Salnikova D.I., Sorokin D.V., Krasil'nikov M.A., Bozhenko E.I., Zavarzin I.V., Terent'ev A.O.** Secosteroid



- 1,3,4-oxadiazole hybrids: Synthesis and evaluation of their activity against hormone-dependent breast cancer cells. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 2025, 251, 106745. DOI: 10.1016/j.jsbmb.2025.106745.
76. **Kayukova L., Bismilda V., Turgenbayev K., Uzakova A., Baitursynova G., Jussipbekov U., Mukanova M., Chingissova L., Dyussembayeva G., Borsynbayeva A., Yerlanuly A., Auyezov A.** β -Aminopropioamidoximes derivatives as potential antitubercular agents against anthropozoonotic infections caused by *Mycobacterium tuberculosis* and *Mycobacterium bovis*. *Vet. World*, 2025, 18(3), 731–745. DOI: 10.14202/vetworld.2025.731-745.
77. **Volynets G.P., Gudzera O.I., Usenko M.O., Gorbatuk O.B., Bdzhola V.G., Kotev I.M., Balanda A.O., Prykhod'ko A.O., Lukashov S.S., Chuk O.A., Skydanovich O.I., Yaremchuk G.D., Yarmoluk S.M., Tukalo M.A.** Probing the Molecular Basis of Aminoacyl-Adenylate Affinity with *Mycobacterium tuberculosis* Leucyl-tRNA Synthetase Employing Molecular Dynamics, Umbrella Sampling Simulations and Site-Directed Mutagenesis. *J. Mol. Recognit.*, 2025, 38(2), e3110. DOI: 10.1002/jmr.3110.
78. **Babaei D., Saeedian Moghadam E., Navidpour L., Amini M.** The Most Up-to-Date Advancements in the Design and Development of Urease Inhibitors (January 2020–March 2024). *J. Agric. Food Chem.*, 2025, 73(7), 3795–3815. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c07972.
79. **Erdogan A., Ozhan Y., Sipahi H., Gurdal E.E., Sippl W., Koksal M.** iNOS/PGE2 inhibitors as a novel template for analgesic/anti-inflammatory activity: Design, synthesis, in vitro biological activity and docking studies. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 2024, 357(12), e2400238. DOI: 10.1002/ardp.202400238.
80. **Vardan S., Smulyan H., Mookherjee S., Eich R.** Pharmacological Properties of New Vasodilators. *Clin. Pharmacol. Ther.*, 1983, 34(3), 290–6. DOI: 10.1038/clpt.1983.170.
81. **Schlecker R., Thieme P.C.** The synthesis of antihypertensive 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenoxypropanolamines. *Tetrahedron*, 1988, 44, 3289–3294. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85962-7.
82. **Ogata M., Atobe H., Hushida H., Yamamoto K.** New Antibiotics from *Streptomyces* Species. *J. Antibiot.*, 1971, 24, 443–451. DOI: 10.7164/antibiotics.24.443.
83. **Liu F., Luo X.Q., Song B.A., Bhadury P.S., Yang S., Jin L.H., Xue W., Hu D.Y.** Synthesis and antifungal activity of novel sulfoxide derivatives containing trimethoxyphenyl substituted 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole moiety. *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, 16(7), 3632–3640. DOI: 10.1016/j.bmc.2008.02.006.
84. **Ajani O.O., Iyaye K.T.** Recent advances on oxadiazole motifs: Synthesis, reactions and biological activities. *Mediterr. J. Chem.*, 2020, 10(5), 418–452. DOI: 10.13171/mjc105020051212000oa.
85. **Chaves J.D.S., Tunes L.G., Franco C.H., Francisco T.M., Corrêa C.C., Murta S.M.F.** Novel gold(I) complexes with 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione and phosphine as potential anticancer and antileishmanial agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, 127, 727–739. DOI: 10.1016/j.ejmchem.2016.10.052.
86. **Biju C.R., Ilango K., Prathap M., Rekha K.** Design and Microwave-assisted Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives for Analgesic and Antiinflammatory Activity. *J. Young Pharm.*, 2012, 4, 33–37. DOI: 10.4103/0975-1483.93576.
87. **Lin Y., Li Y., Zhan X.** Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4245–4272. DOI: 10.1039/c2cs15313k.
88. **O'Neill M., Kelly S.M.** Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 566–584. DOI: 10.1002/adma.201002884.
89. **Priyanka B., Anusha V., Bhanuprakash K.** Toward Designing Efficient Multifunctional Bipolar Molecules: DFT Study of Hole and Electron Mobilities of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(22), 12251–12261. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04504.
90. **Prabhu D.D., Kumar N.S.S., Sivadas A.P., Varghese S., Das S.** Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(43), 13070–13080. DOI: 10.1021/jp305349h.
91. **Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V.** Synthesis and crystal structure of novel fluorescent 1,3,4-oxadiazole-containing carboxylate ligands. *J. Mol. Struct.*, 2018, 1157, 374–380. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.12.043.
92. **Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Дущенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И.** Спектрально-люминесцентные свойства 2-арил-5-(2,6-диметоксифенил)-1Н-1,3,4-оксадиазолов. *ЖХХ*, 2018, 88(2), 342–345. DOI: 10.1134/S107036321802024X.
93. **Chen F., Zhang W., Tian T., Bai B., Wang H.** Substituent Effects on Intramolecular Charge Transfer of Symmetric Methoxy-Substituted Bi-1,3,4-oxadiazole Derivatives. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 8399–8407. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b08845.



94. **Chen F., Zhang W., Tian T., Bai B.** The effect of molecular structure on intramolecular charge-transfer in 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2019, 377, 309–317. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.04.011.
95. **Mayder D.M., Tonge C.M., Hudson Z.M.** Thermally Activated Delayed Fluorescence in 1,3,4-Oxadiazoles with π -Extended Donors. *J. Org. Chem.*, 2020, 85(17), 11094–11103. DOI: 10.1021/acs.joc.0c00908.
96. **Lin L., Wang D., Chen S.-H., Wang D.-J.** A highly sensitive fluorescent chemosensor for selective detection of zinc (II) ion based on the oxadiazole derivative. *Spectrochim. ActaPart A*, 2016, 4, 856–889. DOI: 10.1016/j.saa.2016.11.053.
97. **Liang Y., Zhang R., Jiang F.** Theoretical study on the structures and electronic spectra of novel quinoid 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2008, 848(1-3), 1–8. DOI: 10.1016/J.THEOCHEM.2007.09.011.
98. **Kwon D.Y., Lee G.H., Kim Y.S.** Study of an Oxadiazole Derivative for a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, 15, 7828–7831. DOI: 10.1166/jnn.2015.11192.
99. **Zhou J.-A., Tang X.-L., Cheng J., Ju Z.-H.** An 1,3,4-oxadiazole-based OFF-ON fluorescent chemosensor for Zn^{2+} in aqueous solution and imaging application in living cells. *Dalton Trans.*, 2012, 41, 10626–10632. DOI: 10.1039/c2dt30852e.
- 100 **Kurowska A., Zassowski P., Kostyuchenko A., Zhelezнова Yu.** Effect of donor to acceptor ratio on electrochemical and spectroscopic properties of oligoalkylthiophene 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 30261–30276. DOI: 10.1039/C7CP05155G.
- 101 **Hernandez-Ainsa S., Barbera J., Marcos M., Serrano J.L.** Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. *Macromolecules*, 2012, 45, 1006–1015. DOI: 10.1021/ma202051c.

Поступила в редакцию 12.05.2025

Одобрена после рецензирования 26.05.2025

Принята к опубликованию 11.06.2025



Научная статья

УДК 546.722/723-44

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-34-42

ДИФФУЗИЯ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА В ФЕРРИТНЫХ СИСТЕМАХ

А. Н. Дворецкая Л. Г. Аниканова, Т. Н. Судзиловская, Н. В. Дворецкий

Александра Николаевна Дворецкая, студент; Любовь Германовна Аниканова, канд. хим. наук, доцент; Татьяна Николаевна Судзиловская, канд. хим. наук, доцент; Николай Витальевич Дворецкий, д-р хим. наук, профессор.

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-кт, д. 88, dvoretskayaaleksandra@mail.ru, anikanoval@mail.ru

Ключевые слова: моноферрит калия, гематит, твердофазное взаимодействие, полиферриты со структурой β -глинозема и β'' -глинозема

Аннотация. Выяснен механизм твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом. Определена роль оксида железа как матрицы для создания дальнейшей структуры катализатора. В процессе эксперимента готовились таблетированные образцы моноферрита калия и гематита. Таблетки помещались в специальный зажим и подвергались термообработке. Методом искусственной метки был исследован механизм твердофазного взаимодействия в системе $KFeO_2$ - Fe_2O_3 . Для оценки соотношения продуктов твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом использовали параметры q , рассчитываемые по данным рентгенографии. Представлена столбчатая диаграмма параметров $q[\beta''(0111)]$, $q[\beta(017)]$ и $q[Fe_2O_3(110)]$ в зависимости от глубины проникновения калия в объем гематита. Анализ структур гематита и полиферритов калия позволяет предположить, что ионы щелочного металла диффундируют в решетку гематита. В образовавшемся полиферрите движение катионов продолжается между блоками состава $\{Fe_{11}O_{17}\}$. Ионы K^+ занимают правильные позиции в решётке образовавшегося полиферрита. Ближе к границе соприкосновения таблеток располагается слой, богатый β'' -полиферритом калия. По мере удаления от границы контакта таблеток образуются полиферриты щелочного металла со структурами β'' -глинозема и β -глинозема. По мере удаления от границы соприкосновения таблеток содержание β'' -полиферрита уменьшается с возрастанием доли β -фазы. Образующиеся полиферриты по своей сути являются твердыми электролитами, способными обеспечивать транспорт ионов щелочного металла по определенным каналам в структуре полиферрита. Приведена зависимость фактора $f(\beta'')$, описывающего соотношение β - и β'' -фаз в продуктах ферритообразования, от степени превращения моноферрита калия в полиферриты при термообработке смесей $KFeO_2+2Fe_2O_3$ при температуре 1150 К. При увеличении степени превращения $f(\beta'')$ уменьшается, достигая определенного соотношения β - и β'' -полиферритов. Стабилизация в этом случае быстрее всего достигается за счет энергии когерентного срастания β - и β'' -фаз.

Для цитирования:

Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Дворецкий Н.В. Диффузия щелочного металла в ферритных системах // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 34-42. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>



Введение

Промотированный катализатор, используемый для процесса дегидрирования этилбензола в стирол, представляет собой ферритную систему. Один из ключевых компонентов этого катализатора – β'' -полиферрит калия, который находится в динамическом равновесии с моноферритом калия, а также магнетитом [1-6]. Полиферрит калия со структурой типа β'' -глинозема ($K\text{-}\beta''\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является ключевым компонентом промотированного железооксидного катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. Он обладает свойствами, которые делают его базовым компонентом катализической системы [1-3].

Оксиды железа, промотированные калием, являются наиболее широко используемыми катализаторами для каталитического дегидрирования этилбензола в стирол. Помимо калия, в катализатор для различных целей добавляют и другие вспомогательные вещества для повышения его каталитических характеристик и стабильности катализатора. Хром (Cr) и ванадий (V) – два традиционно используемых промотора. Хром широко применяется в качестве стабилизатора структуры, а ванадий может повысить селективность по стиролу, но отрицательно влияет на устойчивость и активность катализаторов. Поскольку влияние этих двух промоторов противоположно, было изучено влияние этих металлов на фазовый состав продуктов катализатора [7].

Промышленные катализаторы обладают такими недостатками, как дезактивация из-за потери калия и отложения кокса, а также токсичность хрома. В работе было исследовано влияние магния на свойства железооксидного промотированного катализатора. Соединения магния влияют на размеры кристаллов, количество дефектов и восстанавливаемость оксидов железа. Эти эффекты привели к значительным различиям в активности, селективности и стабильности катализаторов. Катализатор с соотношением $Mg/Fe = 0.09$, состоящий из агрегатов гематита, MgO и магниевого феррита, показал высокий выход и является наиболее перспективным для промышленного применения [8].

В работе [9] изучалась деактивация промышленного Fe-K-катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. Результаты показали, что регенерация отработанного катализатора сжиганием кокса может повысить его активность, но после непродолжительной реакции активность снижается до уровня отработанного катализатора. Результаты анализа показали, что образование кокса, спекание катализатора и потеря калия не были причиной деактивации катализатора. Однако основными причинами деактивации были миграция и неравномерное перераспределение калия, а также восстановление ионов Fe^{3+} .

Исследователи [10] рассматривали влияние неодима, лантана, алюминия и циркония на текстурные и каталитические свойства гематита, основного компонента катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. Легирующие элементы повышали каталитическую активность на единицу площади гематита, за исключением алюминия, который действовал только как текстурный промотор. Селективность снижалась из-за циркония и лантана, в то время как другие легирующие элементы не влияли на этот



параметр. Неодимсодержащий катализатор показал высокую активность и селективность и был способен работать при температуре до 530 °C без деактивации.

Синтезированы смешанные полиферриты типа β'' -глинозема, содержащие легирующие добавки редкоземельных элементов. Рассмотрен механизм стабилизации щелочного промотора при легировании смешанных полиферритов калия-цезия оксидами редкоземельных элементов. Сформулированы требования к легирующему агенту [11].

Ферритные системы, содержащие калий, имеют разнообразное применение: они являются активной фазой промотированных железооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов, которые относятся к многотонным процессам нефтехимии, а также применяются в качестве твердых электролитов. Однако механизм формирования полиферритов, направление и тип диффузии компонентов при твердофазном взаимодействии практически не изучен.

Целью работы является выяснение механизма твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом.

Основная часть

Моноферрит калия готовили прокалкой смесей карбоната калия и гематита в молярном соотношении 1:1. Термообработку проводили в муфельной печи при 700 °C в течение 4 ч. Полученный моноферрит охлаждали в экскаторе, а затем формировали в таблетки диаметром 42 мм и высотой 12 мм под давлением 80-100 бар. Таблетки гематита готовили аналогичным образом. Горизонтальные поверхности таблеток гематита и моноферрита калия отшлифовывали и тщательно совмещали. Исходную границу раздела фиксировали с помощью инертной метки, в качестве которой использовали серебряную проволоку сечением 0,2 мм. Таблетки плотно прижимали друг к другу с помощью специального устройства, которое обеспечивало постоянное усилие прижатия 10 бар. Сложеные таблетки подвергали термообработке при температуре 750 °C в течение 6-8 ч. После охлаждения спеченные таблетки разрезали по исходной границе контакта на отрезном приборе Secotom, который обеспечивает высокую точность среза по толщине. Затем срезы производили по обе стороны от исходной границы контакта. Глубину проникновения калия в объем гематита оценивали по данным атомно-абсорбционной спектроскопии. Фазовый анализ полученных образцов срезов определяли с помощью рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН, используя СоКа излучение. Идентификацию соединений проводили по интенсивности пиков, используя базы данных PDF2 ICDD.

Гематит является основой для приготовления промышленных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Структура оксида железа может рассматриваться как искаженная структура NaCl, в которой каждый из ионов заменен комбинацией Fe_2O_3 . Кислород образует плотнейшую двухслойную упаковку. Ионы Fe^{+3} занимают 2/3 октаэдрических пустот.

Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из трех смежных октаэдров, и каждый из этих октаэдров связан с одной и той же парой железа (рис. 1).

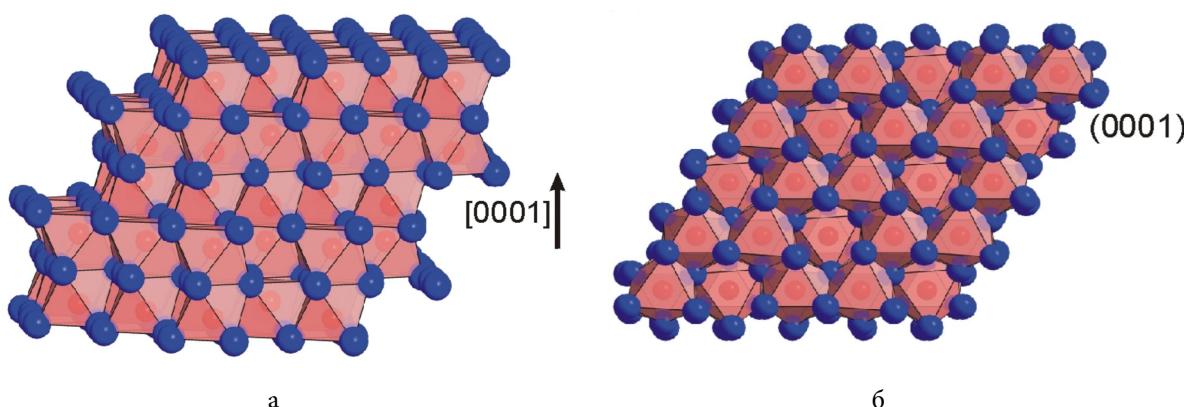


Рис. 1. Гематит а) слегка наклонный вид сбоку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111), б) вид сверху двух различных подслоев железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111).

Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винтовые оси B1, характеризующие так называемый корундовый мотив упаковки. Гематит кристаллизуется в классе 3m тригональной сингонии. Пространственная группа R-3c. Из-за большого электростатического притяжения между катионами железа и анионами кислорода слои атомов кислорода несколько сближены по сравнению с их расположением в идеальной гексагональной плотнейшей упаковке, а ионы железа смещены по отношению к плоскости (0001): они поочередно занимают места приблизительно на высотах, равных $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$, поэтому и отношение осей c/a отличается от идеального (1,33) и составляет 2,72. Параметр решетки по оси c равен 0,137 нм [12].

Наибольшей плотностью упаковки обладает плоскость (0001), в которой ионы Fe^{3+} и O^{2-} упаковываются слой за слоем. В частности, плотность упаковки Fe^{3+} и O^{2-} составляет соответственно $9,11 \text{ нм}^{-2}$ и $13,8 \text{ нм}^{-2}$. Напротив, плотность упаковки в плоскости (1010) для ионов составляет $2,89 \text{ нм}^{-2}$ и $5,78 \text{ нм}^{-2}$. Детальная кристаллическая структура Fe_2O_3 показана на рис. 2.

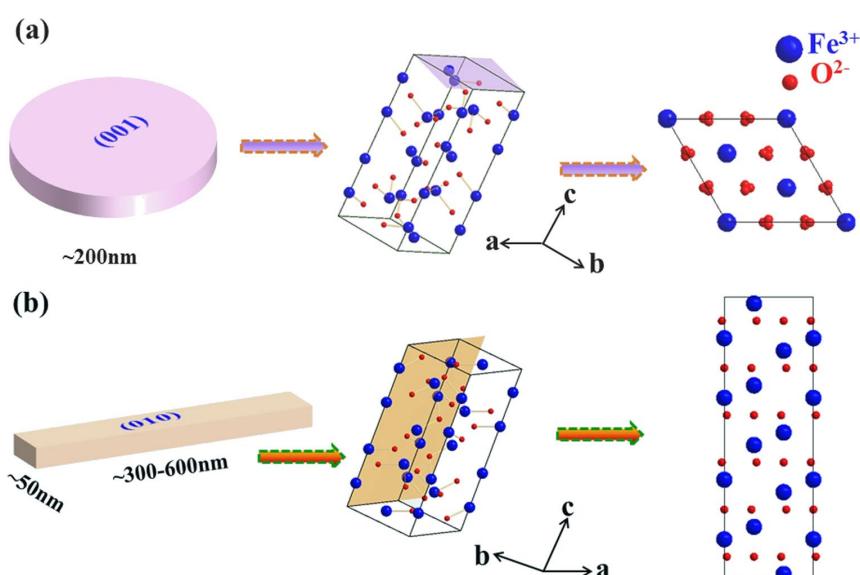


Рис. 2. Структура гематита: (а) в плоскости (0001) и схематическая структура гематита, проецированная вдоль {0001}, (б) в плоскости (1010) и схематическая структура гематита, проецируемой вдоль {1010}. Файл кристаллографической информации Fe_2O_3 (из базы данных NIST/FIZ FindIt) [13].



Исследование механизма твердофазного взаимодействия в системе KFeO₂-Fe₂O₃ методом искусственной метки указывает на одностороннюю диффузию ионов калия в решетку гематита, сопровождающуюся формированием в слоях, близких к границе контакта таблеток, полиферритов калия K-(β + β')Fe₂O₃. Следует отметить, что по мере удаления от границы контакта по данным РФА уменьшается соотношение β' - и β -фаз.

Для оценки соотношения продуктов твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом использовали параметры q , рассчитываемые по данным рентгенографии в соответствии с уравнениями:

$$q[\beta''(0111)] = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[Fe_2O_3(110)]} \quad (1)$$

$$q[\beta(017)] = \frac{I[\beta(017)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[Fe_2O_3(110)]} \quad (2)$$

$$q[Fe_2O_3(110)] = \frac{I[Fe_2O_3(110)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[Fe_2O_3(110)]} \quad (3)$$

На рис. 3 представлена столбчатая диаграмма параметров $q[\beta''(0111)]$, $q[\beta(017)]$ и $q[Fe_2O_3(110)]$ (время термообработки 360 мин, T=750 °C) в зависимости от глубины проникновения калия в объем гематита.

Следует отметить, что пиков, относящихся к структуре моноферрита, в дифрактограммах срезов обнаружено не было. Результаты эксперимента подтверждают, что твердофазное взаимодействие происходит за счет односторонней диффузии ионов щелочного металла в структуру гематита. По-видимому, диффузия протекает следующим образом: сначала ионы щелочного металла дифундируют между областями когерентного рассеяния (по межблочным границам) в субструктуре гематита.

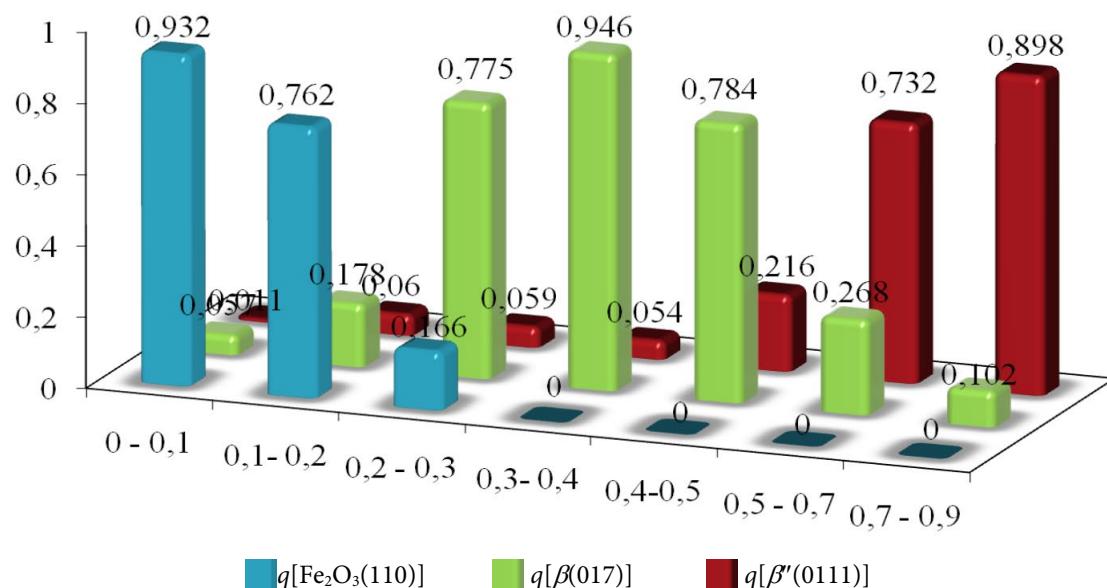


Рис. 3. Зависимость состава срезов (время термообработки 360 мин, T=750 °C) от глубины проникновения калия в объем гематита

Однако данный процесс не приводит к собственно твердофазному взаимодействию. Затем диффузия тех же ионов протекает на более глубоком уровне в решетку гематита. Учитывая особенности кристаллической структуры Fe₂O₃, можно



предположить, что ион K^+ внедряется в структуру гематита в плоскости (1010), в которой плотность ионов Fe^{3+} и O^{2-} составляет $2,89 \text{ нм}^{-2}$ и $5,78 \text{ нм}^{-2}$. Именно эта плоскость является наименее плотно упакованной. При этом структура гематита перестраивается в структуру полиферрита калия (рис. 4).

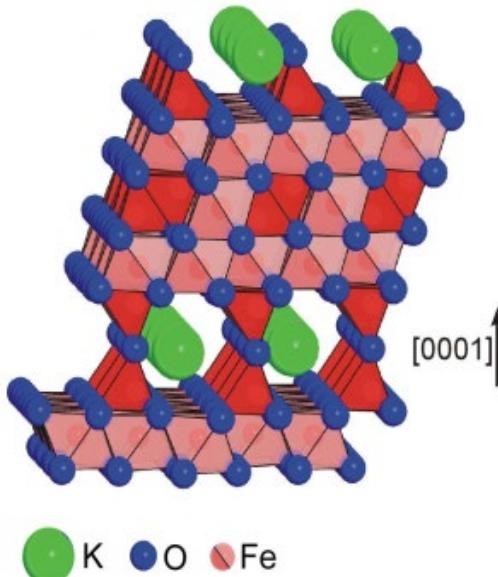


Рис. 4. Структура полиферрита калия

Элементарная ячейка β'' -полиферрита содержит три шпинелеподобных блока состава $\{Fe_1^{2+}Fe_{10}^{2+}O_{16}\}$, связанных с помощью винтовой оси третьего порядка. Каждый блок образован четырьмя плотноупакованными слоями ионов кислорода. Часть тетраэдрических и октаэдрических пустот в блоке заняты ионами Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, примыкая непосредственно к плоскостям, разделяющим блоки.

Полиферриты щелочных металлов типа β'' -глинозема кристаллизуются в слоистых структурах. В β'' -полиферрите шпинелеподобные блоки повернуты на 120° относительно друг друга.

Плоскости, разделяющие блоки, не являются плотноупакованными и заполнены ионами щелочных металлов лишь на 70%, ионами кислорода – на 82% из числа доступных позиций. Столь малое заполнение плоскости и большая ширина межблочного пространства являются причиной чрезвычайно высокой подвижности ионов щелочных металлов, которые могут свободно перемещаться в двух направлениях в пределах проводящей плоскости [14].

Анализ структур гематита и полиферритов калия позволяет предположить, что ионы щелочного металла дифундируют в решетку гематита. В образовавшемся полиферрите движение продолжается между блоками состава $\{Fe_{11}O_{17}\}$. Ионы K^+ занимают правильные позиции в решетке образовавшегося полиферрита. Ближе к границе соприкосновения таблеток располагается слой, богатый β'' -полиферритом калия (рис. 5).

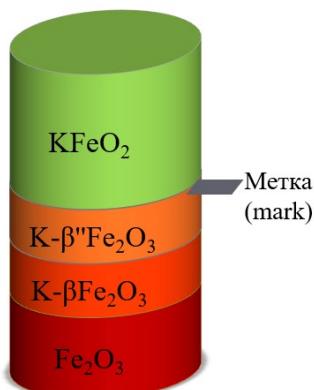


Рис. 5. Продукты твердофазного взаимодействия гематита и моноферрита калия

В местах контакта моноферрита и гематита химический потенциал калия высок, что вызывает термическую диссоциацию оксида железа, сопровождающуюся образованием кислородных вакансий и повышением концентрации ионов Fe^{2+} . Известно, что ионы калия оказывают ионизирующее воздействие на связь железо-кислород. Энергия решетки изменяется, что приводит к нарастанию химического потенциала кислорода в твердой фазе и, как следствие, элиминированию кислорода из структуры оксида железа.

Таким образом, в процессе твердофазного взаимодействия в системе моноферрит калия – гематит образуются полиферриты, которые по сути своей являются твердыми электролитами и способны обеспечивать транспорт щелочного металла по определенным каналам в структуре полиферрита.

Однако по мере удаления от границы соприкосновения таблеток содержание β'' -полиферрита уменьшается с возрастанием доли β -фазы.

На рис. 6 приведена зависимость фактора $f(\beta'')$, описывающего соотношение β - и β'' -фаз в продуктах ферритообразования от степени превращения моноферрита калия в полиферриты при термообработке смесей $\text{KFeO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1150 К.

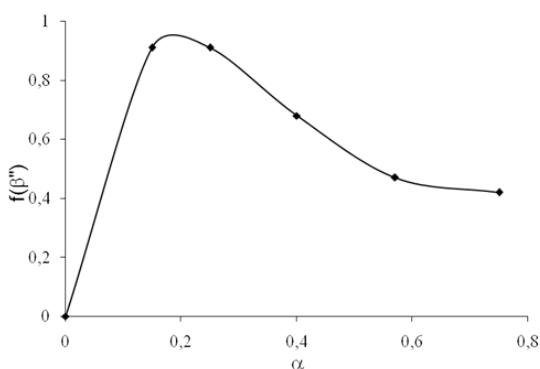


Рис. 6. Зависимость фактора $f(\beta'')$ от степени превращения моноферрита калия при температуре 1150 К

Параметр $f(\beta'')$ рассчитывали по данным рентгенографии в соответствии с уравнением:

$$f(\beta'') = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)]} \quad (4)$$



Как видно из рис. 6, на первых этапах реакции при низкой степени превращения моноферрита образуется микрогетерогенная смесь полиферритов калия с высоким содержанием β'' -фазы. Увеличение степени превращения приводит к перераспределению соотношения полиферритов. При этом сложность происходящих структурно-энергетических взаимодействий в системе $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$ не позволяет однозначно интерпретировать β'' -полиферрит как промежуточный продукт синтеза β -полиферрита. По-видимому, на первых этапах β'' -фаза стабилизирована в зонах локальных термодинамических равновесий избыtkом не провзаимодействовавшего моноферрита. При увеличении степени превращения $f(\beta'')$ уменьшается, достигая определенного соотношения β - и β'' -полиферритов. Стабилизация в этом случае быстрее всего достигается за счет энергии когерентного срастания β - и β'' -фаз.

Выводы

1. Твердофазное взаимодействие в системе моноферрит калия – гематит осуществляется в результате односторонней диффузии ионов калия в решетку гематита.
2. По мере удаления от исходной границы образуются полиферриты со структурой β'' -глинозема и β -глинозема.
3. В процессе твердофазного взаимодействия в системе моноферрит калия – гематит образуются полиферриты, которые по сути своей являются твердыми электролитами и способны обеспечивать транспорт щелочного металла по определенным каналам в структуре полиферрита.

Список источников

1. Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Малышева З.Г., Дворецкий Н.В. Электропроводность полиферрита калия, легированного двухзарядными катионами. *От химии к технологиям шаг за шагом*, 2024, 5(2), 70-77. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5176/view> (дата обращения 24.12.2024).
2. Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние прекурсора и режима синтеза на свойства гематита для приготовления промотированных железооксидных катализаторов. *Катализ в промышленности*, 2022, 22(5), 6-14. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-5-6-14.
3. Lamberov A.A., Dementyeva E.V., Vavilov D.I., Kuzmina O.V., Gilmullin R.R., Pavlova E.A. The influence of ceric oxide on phase composition and activity of iron oxide catalysts. *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2012, 2(1), 28-33. URL: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=16714> (дата обращения 24.12.2024).
4. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г. Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2018, 61(6), 61-68. DOI:10.6060/tcct.20186106.5658.
5. Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z. Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: $KFeO_2$ and $K_2Fe_2O_3$. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(2), 238-244. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.009.
6. Joseph Y., Ketteler G., Kuhrs C., Ranke W., Weiss W., Schlögl R. On the Preparation and Composition of Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 18(3), 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G.
7. Li Zh., Shanks B.H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2011, 405(1-2), 101-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.



8. **do Carmo Rangel M., Mayer F.M., de Oliveira S.J., Marchetti S.G., Faita F.L., Ruiz D., Saboia G., Dagostini M.K., Morais J., Alves M.D.C.M.** Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over magnesium-doped hematite catalysts. *Appl. Catal., A*, 2024, 669, 119514. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119514.
9. **Shijie L., Tong C., Changxi M., Weimin Y., Zaiku X., Qingling C.** Deactivation of the Industrial Catalyst for Ethylbenzene Dehydrogenation to Styrene. *Chin. J. Catal.*, 2008, 29(2), 179-184. URL: <https://www.cjcatal.com/EN/Y2008/V29/I2/179>.
10. **de Souza Ramos M., de Santana Santos M., Gomes L. P., Albornoza A., do Carmo Rangel M.** The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2008, 341(1-2), 12-17. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.035.
11. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования. *Каталит в промышленности*, 2016, 16(1), 29-36. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-29-36.
12. **Шаскольская М.П.** Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984, 376 с.
13. **Chen M., Zhao E., Yan Q., Hu Z., Xiao X., Chen D.** The Effect of Crystal Face of Fe₂O₃ on the Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1), 29381. URL: <https://www.nature.com/articles/srep29381>
14. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Распределение щелочных промоторов в структуре железооксидного катализатора дегидрирования. *Каталит в промышленности*, 2012, 4, 18-23.

Поступила в редакцию 05.02.2025

Одобрена после рецензирования 03.03.2025

Принята к опубликованию 17.03.2025



Научная статья

УДК 547.544+661.162.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-43-49

Посвящается памяти профессора
Алова Евгения Михайловича
в связи с 75-летием со дня рождения.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ ИЗ КЛАССА СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН

**А.А. Булатов, С.А. Савинова, С.К. Сергеева, М.А. Степаненко,
Н.П. Герасимова**

Антон Александрович Булатов, магистрант; Светлана Алексеевна Савинова, магистрант;
Ксения Сергеевна Сергеева, студент; Марина Анатольевна Степаненко, студент; Нина Петровна
Герасимова, д.х.н., профессор кафедры ХТБАВиПМ

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль,
Московский пр., д. 88; *gerasimovap@ystu.ru*

Ключевые слова:

ХСЗР, сульфонилмочевины,
гербициды, cropCSM,
биологические испытания

Аннотация. Впервые синтезированы производные сульфонилмочевины,
включающие фрагменты б-метилурацила и 1,3,4-тиадиазола, с выходом
79-81 %. Проведены полевые испытания полученных соединений с целью
определения их гербицидной активности. Установлено, что
синтезированные соединения проявляют гербицидную активность
(53%) близкую к применяемому препарату Rubit (61%) и превышающую
гербицид Магnum (41%).

Для цитирования:

Булатов А.А., Савинова С.А., Сергеева К.С., Степаненко М.А., Герасимова Н.П. Синтез новых гербицидов из класса сульфонилмочевин // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 43-49.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>

Введение

Среди химических средств защиты растений (ХСЗР) гербициды играют лидирующую роль. Сорные растения наносят многосторонний вред сельскому хозяйству. Они успешно конкурируют с культурными растениями за свет, элементы питания, воду. Некоторые виды сорной растительности являются питательной базой для вредителей. Например, злаковые мухи (шведская, гессенская, озимая и др.), наносящие значительный ущерб зерновым культурам, живут на разных видах пырея и других сорняках, которые служат укрытием и источником питания. Сорные растения затрудняют проведение полевых работ: обработку почвы, уход за растениями, уборку урожая. К тому же примесь семян сорняков снижает качество урожая [1].

Целью данной работы является синтез новых эффективных гербицидов из класса сульфонилмочевин.



В 70-х г.г. 20 века арсенал гербицидов пополнился новым классом – сульфонилмочевинами (рис. 1), которые ранее были известны как противодиабетические лекарственные препараты.

Производные сульфонилмочевин могут проявлять высокую гербицидную активность при нормах расхода на 1-2 порядка ниже по сравнению с традиционно применяемыми гербицидами [2]. Они составляют примерно 10% мирового рынка гербицидов [3].

Их механизм действия очень специфичен. Они оказывают ингибирующее воздействие на фермент ацетолактатсингазу (АЛС), который катализирует биосинтез незаменимых аминокислот лейцина, изолейцина и валина [4, 5]. Так как АЛС отсутствует у теплокровных, то препараты из класса сульфонилмочевин безопасны для животных, рыб и птиц [6].

Основная часть

У истоков синтеза ХСЗР в ЯГТУ находился заведующий кафедрой органической химии, д-р хим. наук, профессор Алов Е.М. Он первым обнаружил ростостимулирующую активность у сульфонилалканкарбоновых кислот на черенках чайно-гибридной розы [7]. В текущем году ряд соединений из этого класса запатентован в качестве стимуляторов роста для растений; и в настоящее время проходят полевые испытания более чем на 10 зерновых и бобовых культурах [8].

Используя компьютерный скрининг на этапе планирования синтеза, можно определить наиболее перспективные соединения, что значительно экономит время и ресурсы. Для оценки потенциальной биологической активности использовали программу cropCSM, которая позволяет предсказать вероятность активности или неактивности соединения на основе его структурной формулы. Работа cropCSM основана на анализе связи между структурой и активностью веществ из обучающей выборки, включающей более 4000 биологически активных соединений [9].

В программу вводилась формула интересовавшего нас соединения, после чего происходило её преобразование, на запрограммированный в cropCSM язык. Выдаваемые результаты представляли прогноз о гербицидной активности и токсичности. Программа cropCSM доступна в онлайн-версии. В качестве иллюстрации приведен пример анализа биологической активности (рис. 2).

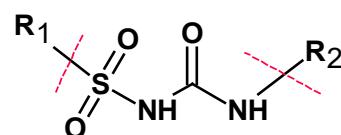


Рис. 1. Общая структурная формула сульфонилмочевины

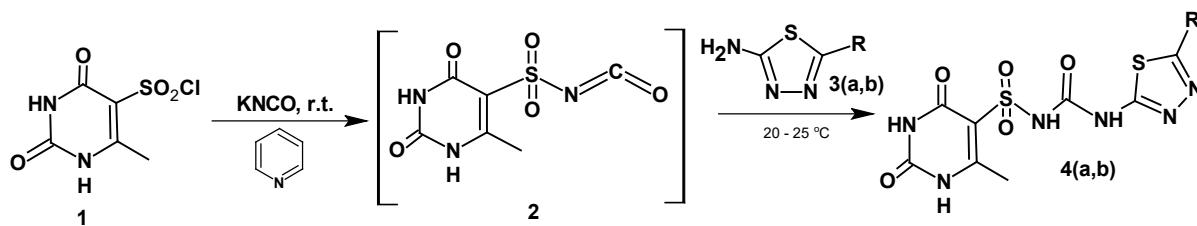
Herbicidal Activity	Environmental Toxicity			Human Toxicity			SMILES
	Herbicide Activity	Honey Bee Toxicity	Avian Toxicity	Minnow Toxicity	AMES Toxicity	Rat Acute Toxicity (LD50)	
Yes	No	No	2.269	No	1515.3	19.0	C1(C(=C(N(C(N1[H])=O)[H])C)[S](N([H])C(=O)N([H])C2=NN=C(S2)C(F)(F)F)(=O)=O

Рис. 2. cropCSM: прогнозирование гербицидной активности



В данной работе у сульфонилмочевины в качестве заместителя R₁ использован 6-метилурацил, а в качестве R₂ – 1,3,4-тиадиазол (рис. 1). Такой выбор заместителей связан с тем, что пиримидиновое основание проявляет высокую гербицидную активность, а 1,3,4-тиадиазол используется в гербицидах сплошного действия – сульфодиазол, тиазафлурон и тебутирон. Сочетание этих фрагментов в молекуле позволяет ожидать высокую биологическую активность [10].

Существуют несколько методов получения таких замещенных сульфонилмочевин: а) на основе карбаматов; б) на основе производных мочевины; в) с использованием фосгена [11-13]. Данное исследование показало, что лучшим для получения оказался метод, в котором в качестве исходных соединений применяли 6-метилурацил-5-сульфохлорид и цианат калия в присутствии пиридинина с использованием в качестве растворителя ацетонитрила, затем в реакционную смесь добавляли амин в виде свободного основания, по окончании реакции содержимое реактора обрабатывали уксусной кислотой и водой, далее выделяли целевой продукт (схема 1) [14]. В данных условиях были синтезированы новые производные сульфонилмочевин с хорошим выходом 79-81 %.



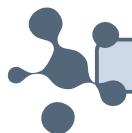
$3, 4 \text{ a } R = \text{CH}_3, \text{ b } R = \text{CF}_3$

Схема 1

Строение синтезированных соединений **4(a, b)** подтверждено совокупностью данных ИК-, ЯМР-спектроскопий.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Silufol UV 254 в системах растворителей гексан-этилацетат (4:1) и дихлорметан-изопропанол-уксусная кислота (20:10:3). Детектирование результатов ТСХ осуществляли в УФ-свете и с использованием йодной камеры. Методом потенциометрического титрования на лабораторном иономере И-160МИ определяли содержание основного вещества в продуктах. Температуру плавления определяли на приборе для определения точки плавления Electrothermal 1102D Mel-Temp. ИК-спектры записывали в отраженном свете на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two PerkinElmer с длиной волны 700–4000 cm^{-1} . Спектры ЯМР регистрировали на приборе Varian UNITY plus с рабочей частотой 400 МГц для растворов $\text{DMSO}-d_6$ при 30 °C. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ^1H ($\delta\text{H}=2.50$ м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана.



Общая методика получения сульфонилмочевин

6-Метилурацил-5-сульфохлорид (2 г, 0.009 моль) смешивают с цианатом калия (1.12 г, 0.014 моль) и ацетонитрилом (20 мл). К полученной суспензии при интенсивном перемешивании добавляют пиридин (1.53 г, 1.56 мл, 0.019 моль) и перемешивают при температуре 20-25 °C в течение 4-5 ч (TCX-контроль), далее к реакционной массе добавляют 0.007 моль амина **2(a,b)** (2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазол или 2-амино-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол) и продолжают перемешивание еще в течение 4-5 ч (TCX-контроль). По окончании реакции к полученной смеси по каплям добавляют 70%-ный водный раствор уксусной кислоты (2.86 г, 0.048 моль) и 20 мл воды. Через 30 мин полученную суспензию фильтруют, осадок на фильтре промывают водой, сушат на воздухе

1-[(6-метил-2,4-диоксо-1H-пиrimидин-5-ил)сульфонил]-3-(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)мочевина (4a). Выход 79%. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1158, 1328 (SO_2), 1557 (NH), 1677 (C=O), 3444, 3027 (NH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, δ , м.д.): 2.48 (c, 3H, CH_3); 2.53(c, 3H, CH_3), 6.44(c, 1H, NH); 8.71(c, 1H, SO_2NH); 10.67 (уш. c, 1H, NH); 10.94 (уш. c, 1H, NH).

1-[(6-метил-2,4-диоксо-1H-пиrimидин-5-ил)сульфонил]-3-(5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)мочевина (4b). Выход 81%. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1132 (CF_3), 1131, 1324 (SO_2), 1657 (NH), 1717 (C=O), 3444, 3027 (NH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, δ , м.д.): 2.17 (c, 3H, CH_3), 6.35 (c, 1H, NH); 8.88 (c, 1H, SO_2NH); 10.67 (уш. c, 1H, NH); 10.94 (уш. c, 1H, NH).

Биологические испытания

Биотестирование новых потенциальных гербицидов проводили по методическим рекомендациям Голубева А.С. [15]. Схема опыта представляет собой: 1) контроль (без обработки - для определения биологической эффективности); 2) эталон (Rubit и Магнум); 3) растворы вновь синтезированных соединений. Каждый вариант был выполнен в трехкратной повторности на делянках размером 100x100 см.



Рис. 3. Общая и учетная площадь делянок

Обработка сорной растительности проводилась в безветренную погоду или при слабом ветре (желательно до 3 м/с). Поскольку в экспериментальной схеме предусмотрены разные концентрации одного образца, изначально рекомендуется опрыскивать делянки, на которых будет более низкая норма применения препарата, после чего делянки с более высокой концентрацией. Опрыскивание проводилось по повторностям, сперва все делянки 1-ой повторности, после чего – все делянки 2-ой повторности и т. д.



В опытах по изучению эффективности применения гербицидов проводятся следующие учеты:

- 1) перед обработкой (количественный);
- 2) через 7 дней после обработки (количественный);
- 3) через 14 дней после обработки (количественный);
- 4) через 21 день после обработки (весовой).

На 7 день испытаний были зафиксированы изменения объектов наблюдения, обработанных эталоном и исследуемым препаратом: появились пожелтения листьев.

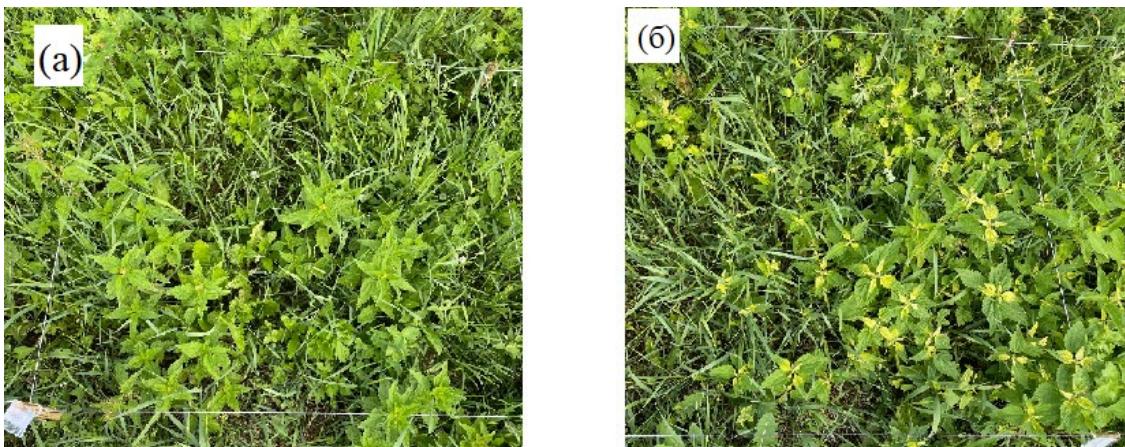


Рис. 4. Фотографии изучаемых растений до обработки (а) – соединение 4b и после (б) – соединение 4b после 7 суток.

Биологическая эффективность применения гербицидов по отношению к контролю была рассчитана по формуле: $\mathcal{E} = \frac{K-B}{K \cdot 100}$, где: \mathcal{E} – биологическая эффективность гербицида, %; K – количество или масса сорняков в контроле, экз./м² или г/м²; B – количество или масса сорняков в варианте с гербицидом, экз./м² или г/м².

Выводы

Синтезированы новые производные сульфонилмочевин, содержащие гетероциклические фрагменты с выходом 79-81%.

В с. Вятское Некрасовского района Ярославской области был заложен опыт на сорной растительности. Образцы вносились в фазу роста и развития растений в норме применения 600-800 мг/л. В качестве эталона использовали гербициды: Rubit и Магнум. Снижение общего количества сорных растений в варианте с внесением 600 мг/л гербицида **4b**, составляло 47.23% (табл. 1). Увеличение нормы применения изучаемого препарата до 800 мг/л способствовало повышение его эффективности в среднем на 6%. Эффективность внесения 800 мг/л образца **4b** в фазу роста и развития была высока (до 53.29%) и превосходила по эффективности 2г/3л эталона Магнум. Эффективность 800 мг/л гербицида **4b**, была близка к уровню эффективности 80мл/10л эталона Rubit. Исследования показали, что вновь синтезированные гербициды оказывают существенное влияние на рост сорной растительности. По ряду показателей новые гербициды превосходят не только воду, как контроль, но и аналог Магнум. Результаты полевых испытаний представлены в таблице 1.



Таблица 1. Влияние гербицидов на общую засорённость почвы (Ярославская область, 2024 г.)

Гербицид	Концентрация раствора	Даты учётов	Количество сорных растений						Масса сорных растений						Биологическая эффективность гербицида, %	
			Экз.			Снижение, % к контролю			г			Снижение, % к контролю				
			Пов1	Пов2	Пов3	Пов1	Пов2	Пов3	Пов1	Пов2	Пов3	Пов1	Пов2	Пов3		
	800 мг/л	14.07	478	496	473	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53.29	
		22.07	450	476	449	10.18	0	7.61	-	-	-	-	-	-		
		28.07	409	443	441	16.90	6.14	8.13	-	-	-	-	-	-		
		15.08	115	137	100	76.63	70.47	78.99	852	811	734	51.09	50.49	58.11		
	600 мг/л	14.07	505	487	479	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.23	
		22.07	486	469	462	2.99	2.94	11.11	-	-	-	-	-	-		
		28.07	458	450	432	6.91	4.66	10.00	-	-	-	-	-	-		
		15.08	203	191	164	58.74	58.84	65.54	875	940	893	49.77	42.61	46.13		
	800 мг/л	14.07	493	482	509	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45.2	
		22.07	474	464	489	5.39	2.52	-	-	-	-	-	-	-		
		28.07	444	440	469	9.76	6.78	2.91	-	-	-	-	-	-		
		15.08	142	173	184	71.14	62.72	61.34	886	917	993	49.14	44.02	43.32		
	600 мг/л	14.07	516	479	496	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31,92	
		22.07	505	466	479	0	2.10	1.44	-	-	-	-	-	-		
		28.07	479	444	456	2.64	5.93	5.00	-	-	-	-	-	-		
		15.08	280	257	299	43.09	44.61	37.18	1163	1128	1203	33.24	31.14	31.34		
Rubit	80мл/10л	14.07	498	481	499	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60.50	
		22.07	462	443	466	7.78	6.93	4.12	-	-	-	-	-	-		
		28.07	426	408	429	13.41	13.56	10.63	-	-	-	-	-	-		
		15.08	77	62	93	84.35	86.64	80.46	701	668	658	59.76	59.22	62.44		
Магнум	2г/3л	14.07	507	486	491	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41.00	
		22.07	490	470	477	2.20	1.26	1.85	-	-	-	-	-	-		
		28.07	463	445	443	5.89	5.72	7.71	-	-	-	-	-	-		
		15.08	195	208	190	60.37	55.17	60.08	905	1156	967	48.05	29.43	44.81		
Вода	-	14.07	506	479	492	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		22.07	501	476	486	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		28.07	492	472	480	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		15.08	492	464	476	-	-	-	1742	1638	1752	-	-	-		



Список источников

1. Дорожкина Л.А., Поддымкина Л.М. Применение гербицидов и регуляторов роста в защите растений: учебное пособие. М.: МЭСХ, 2021, 206 с.
2. Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения: учебное пособие. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010, 152 с.
3. Xie W., Peng C., Chen A., Wang H., Tholley M. S., Qian R., Lu S., Zhang W., Zhan, X. Synergistic adsorption and degradation of sulfonylurea herbicides by biochar-supported nano zero-valent iron composites in in-situ soil remediation. *Chem. Eng. J.*, 2024, 500, 156927. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156927.
4. Wei W., Zhou S., Cheng D., Li Y., Liu J., Xie Y., Li Y., Li Z. Design, synthesis and herbicidal activity study of aryl 2,6-disubstituted sulfonylureas as potent acetohydroxyacid synthase inhibitors. *Bioorg Med Chem Lett.*, 2017, 27(15), 3365-3369. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.06.007.
5. Xu Q., Gao Y., Sun Z., Shi J.R., Tang J.Y., Wang Y., Liu Y., Sun X.-W., Li H.-R., Lonhienne Th.G., Niu C.-W., Li Y.-H., Guddat L.W., Wang J.-G. Chemical Synthesis, Herbicidal Activity, Crop Safety, and Molecular Basis of *ortho*-Fluoroalkoxy Substituted Sulfonylureas as Novel Acetohydroxyacid Synthase Inhibitors. *J. Agric. Food Chem.* 2024, 72(41), 22595–22605. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c05201.
6. Tian T., Song D., Zhang L., Huang H., Li, Y. Facile and selective recognition of sulfonylurea pesticides based on the multienzyme-like activities enhancement of nanozymes combining sensor array. *J. Hazard. Mater.* 2024, 469, 133847. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133847.
7. Алов Е.М., Новиков С.Э., Москвичев Ю.А., Никифоров А.В., Крюкова Г.Г., Смирнова Т.М., Беренев Б.Я., Нефедова М.А., Пат. СССР № 1806134, 1990.
8. Герасимова Н.П., Мухомадиева Е.В., Булатов А.А., Варваркин С.В., Хапова С.А., Кузьмичева С.А. Пат. РФ № 2836336, 2024.
9. Pires D.E., Stubbs K.A., Mylne J.S., Ascher D.B. cropCSM: designing safe and potent herbicides with graph-based signatures. *Briefings in Bioinformatics*, 2022, 23(2), 1-9. DOI: 10.1093/bib/bbac042.
10. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение: Учеб. пособие для химических специальностей вузов. М.: Химия, 1987, 712 с.
11. Wang H.-L., Li H.-R., Zhang Y.-C., Yang W.T., Yao Z., Wu R.J., Niu C.W., Li Y.H., Wang J.G. Discovery of *ortho*-Alkoxy Substituted Novel Sulfonylurea Compounds That Display Strong Herbicidal Activity against Monocotyledon Grasses. *J Agric Food Chem.* 2021, 69(30), 8415-8427. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c02081.
12. Zhang D., Hua X., Liu M., Wu C., Wei W., Liu Y., Li Z. Design, synthesis and herbicidal activity of novel sulfonylureas containing triazole and oxadiazole moieties. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2016, 32, 607–614. DOI: 10.1007/s40242-016-6029-2.
13. Hua X., Zhou S., Chen M., Zhang D., Liu M., Liu J., Li Z. Design, synthesis and herbicidal activity of novel sulfonylureas containing tetrahydropthalimide substructure. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2016, 32, 396–401. DOI: 10.1007/s40242-016-5480-4.
14. Шешенев А.Е., Болтухина Е.В., Школьников Н.В., Каракотов С.Д. Пат. РФ № 2754708, 2021.
15. Голубев, А.С., Маханькова Т.А. Методические рекомендации по проведению регистрационных испытаний гербицидов; под ред. академика РАН В.И. Долженко. СПб.: ФГБНУ ВИЗР, 2020, 80 с.

Поступила в редакцию 12.05.2025

Одобрена после рецензирования 28.05.2025

Принята к опубликованию 10.06.2025

*Научная статья*

УДК 661.666.4

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-50-56

ВЫЯВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ГРАНУЛ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МОКРЫМ ГРАНУЛИРОВАНИИ В БЫСТРОХОДНОМ РОТОРНОМ ГРАНУЛЯТОРЕ

**А.Е. Лебедев¹, А.А. Мурашов², И.С. Гуданов¹, А.А. Ватагин¹, Д.С. Долгин¹,
Ф.С. Орлов¹**

Антон Евгеньевич Лебедев, д.т.н., профессор кафедры ТМО; **Мурашов Анатолий Александрович**, д.т.н., профессор кафедры «Математика»; **Илья Сергеевич Гуданов**, к.т.н., заведующий кафедрой ТМО; **Александр Александрович Ватагин**, к.т.н., доцент кафедры ТМО; **Дмитрий Сергеевич Долгин**, старший преподаватель; **Федор Сергеевич Орлов**, аспирант.

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-кт, д. 88, lae444@mail.ru, goudanov@yandex.ru, vataerr@bk.ru, dim_dol.94@mail.ru, orlov.frgu@yandex.ru

²ЯВВУ ПВО им. Маршала Советского Союза Л.А. Говорова, 150001, Россия, г. Ярославль, Московский пр-кт, д. 28, alena.severyanka@mail.ru

Ключевые слова:
технический углерод,
гранулирование,
мокрый способ, гранула,
механизм формирования,
стадийность процесса

Аннотация. В статье описан механизм образования гранул технического углерода в процессе гранулирования мокрым способом путем добавления в пылящий технический углерод специальной жидкой связующей добавки. Поставлена задача исследования и обоснована его актуальность. Приведено описание конструкции лабораторной грануляционной установки вертикального типа, состоящей из привода, штатива и корпуса. Основным элементом корпуса является вал с установленными на нем пальцами. Разработана методика для проведения эксперимента. Представлен график зависимости насыпной плотности и мощности от времени процесса, на основе которого определена стадийность процесса гранулирования: смачивание пылящего технического углерода, грануляционный переход, стадия интенсивных грануляционных изменений, стабилизация грануляционных изменений. Каждая из этих стадий в промышленных грануляторах распределена по длине аппарата и имеет различные мощностные характеристики.

Для цитирования:

Лебедев А.Е., Мурашов А.А., Гуданов И.С., Ватагин А.А., Долгин Д.С., Орлов Ф.С. Выявление механизма образования гранул порошкообразных материалов при мокром гранулировании в быстроходном роторном грануляторе // От химии к технологиям шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 50-56. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>



Введение

Гранулирование является одним из наиболее эффективных способов компактирования порошкообразных материалов, который широко используется в транспортном, горном и строительном машиностроении [1, 2]. Этот процесс является одним из наиболее важных этапов в производстве технического углерода (ТУ), посредством которого получают его товарную форму – гранулы сферической формы диаметром 0.5-2.0 мм [3].

Технический углерод – это порошок темного цвета, образующийся в газовой фазе при термоокислительном или термическом пиролизе углеводородного сырья, сопровождающийся разложением углеводородов на углерод и водород под действием высокой температуры. Основным потребителем ТУ является шинная и резинотехническая промышленность, в которой технический углерод применяется в качестве активного наполнителя, особенно в резинах на основе синтетических каучуков [4-9].

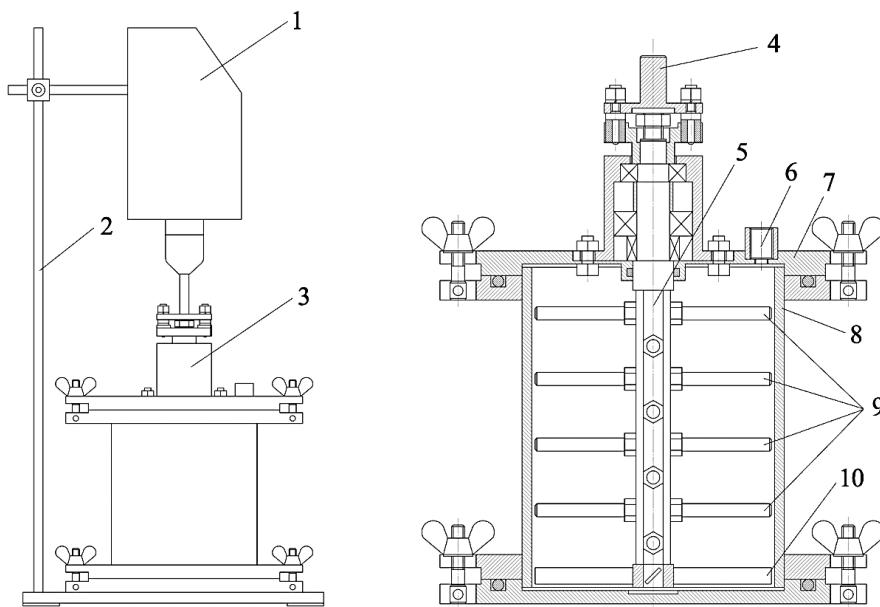
В настоящее время для получения гранул в промышленности применяются быстроходные грануляторы с вращающимся пальцевым валом, реализующие мокрый способ гранулирования [4, 10-15], при котором в пылящий ТУ вводится водный раствор связующего компонента.

Постановка задачи исследования

Однако, несмотря на широкое распространение данного способа гранулирования и оборудования для его реализации, проблема повышения качества товарного ТУ решена не окончательно. Это объясняется тем, что к настоящему времени отсутствует достоверная теория мокрого гранулирования, а также не выявлен механизм формирования гранул. Все это не позволяет повысить эффективность работы грануляторов, снизить расход воды и связующего компонента, увеличить однородность и стабильность качества получаемого гранулированного продукта по таким показателям, как: насыпная плотность, прочностные характеристики гранул и гранулометрический состав. Выявление механизма формирования гранул позволит решить приведенные выше проблемы и повысить качество готовой продукции.

Материалы и методы

С целью выявления механизма мокрого гранулирования ТУ и создания предпосылок для формирования теории мокрого гранулирования ТУ была разработана опытная установка, схема которой изображена на рис. 1.



1 - привод; 2 - штатив; 3 - лабораторный гранулятор; 4 - муфта втулочно-пальцевая; 5 - вал; 6 - патрубок для подачи связующего раствора; 7 - верхняя крышка; 8 - корпус; 9 - пальцы; 10 - лопастная мешалка

Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки

В рамках эксперимента были приняты следующие фиксированные параметры:

- марка ТУ – N660 в пылящем виде;
- соотношение раствора связующей добавки к пылящему ТУ – 120 мл/100 г;
- концентрация водного раствора связующей добавки – 0,2% мас.;
- частота вращения мешалки – 400 об/мин;
- зазор между корпусом и пальцами ротора – 2 мм.

Для исходного пылящего технического углерода марки N660 была определена насыпная плотность в соответствии с методикой [10], которая составила 146 кг/м³.

Порядок проведения эксперимента

В корпус гранулятора загружается 100 г пылящего ТУ, ротор гранулятора помещается внутрь корпуса и фиксируется зажимами на верхней крышке, заливается 120 мл раствора связующей добавки заданной концентрации, включается мешалка и засекается время от начала работы. По истечении заданного времени электродвигатель выключается, вынимается ротор, полученный продукт высыпается в металлический поддон и направляется на сушку в сушильный шкаф при температуре 120 °C и продолжительностью 24 ч, после сушки для полученного продукта определяется насыпная плотность в соответствии с методиками [4, 10-15].

Наработка образцов ТУ проводилась с интервалом в 5 с по продолжительности процесса гранулирования до момента стабилизации насыпной плотность продукта – далее с интервалом в 10 с. С целью статистической обработки данных для каждого временного отрезка было подготовлено по 3 образца. За результат определения насыпной плотности продукта, соответствующего определенной продолжительности



процесса, принималось среднее арифметическое из результатов определения показателей для 3 образцов.

Эксперимент проводился в вертикальном положении гранулятора. Данный подход к реализации эксперимента позволяет моделировать процесс в каждой отдельной зоне горизонтального аппарата, при этом время протекания процесса для вертикального положения условно соответствует пройденному пути по длине горизонтального гранулятора. Также реализация процесса в вертикальном положении позволяет избежать образования застойных зон в грануляторе при небольших размерах аппарата.

Результаты и их обсуждение

График, приведенный на рис. 2, наглядно демонстрирует стадийность процесса гранулирования. Для каждой стадии характерны индивидуальные зависимости насыпной плотности от продолжительности процесса, которые можно охарактеризовать как близкие к линейным.

На I стадии процесса (до 35 с включительно) наблюдается линейный рост насыпной плотности материала. Зависимость токовой нагрузки на мешалку в начале данной стадии также характеризуется линейным ростом с выходом на плато в конце. После остановки ротора в каждой точке I стадии наблюдается многофазная система – пылящий технический углерод с потенциальным наличием «зародышевых» гранул малого размера, межфазный слой, представляющий собой переувлажненный ТУ, и водный раствор связующей добавки, что указывает на незавершенность процесса смачивания.

На II стадии (с 35 до 40 с включительно) процесса наблюдается эффект «грануляционного перехода» - образующаяся внутри гранулятора система полностью переходит в однофазное (гранулоподобное) состояние с большим количеством крупных фрагментов (рис. 3). Данный эффект характеризует окончание процесса смачивания – водный раствор связующей добавки полностью переходит в связанное с ТУ состояние.

Зависимости токовой нагрузки на мешалке и насыпной плотности материала на данном участке указывают на резкий и кратковременный характер данного перехода. Одним из наиболее вероятных вариантов объяснения эффекта «грануляционного перехода» является достижение в массе материала критического содержания «зародышевых» гранул малого размера. Применение существующего метода анализа грануляционного состава не позволяет определить содержание подобных гранул – сита забиваются большим количеством пылящего ТУ. Для экспериментального подтверждения данного предположения необходима разработка специального метода анализа грануляционного состава с акцентом на определение содержания гранул малого размера при большом содержании пылящего ТУ.

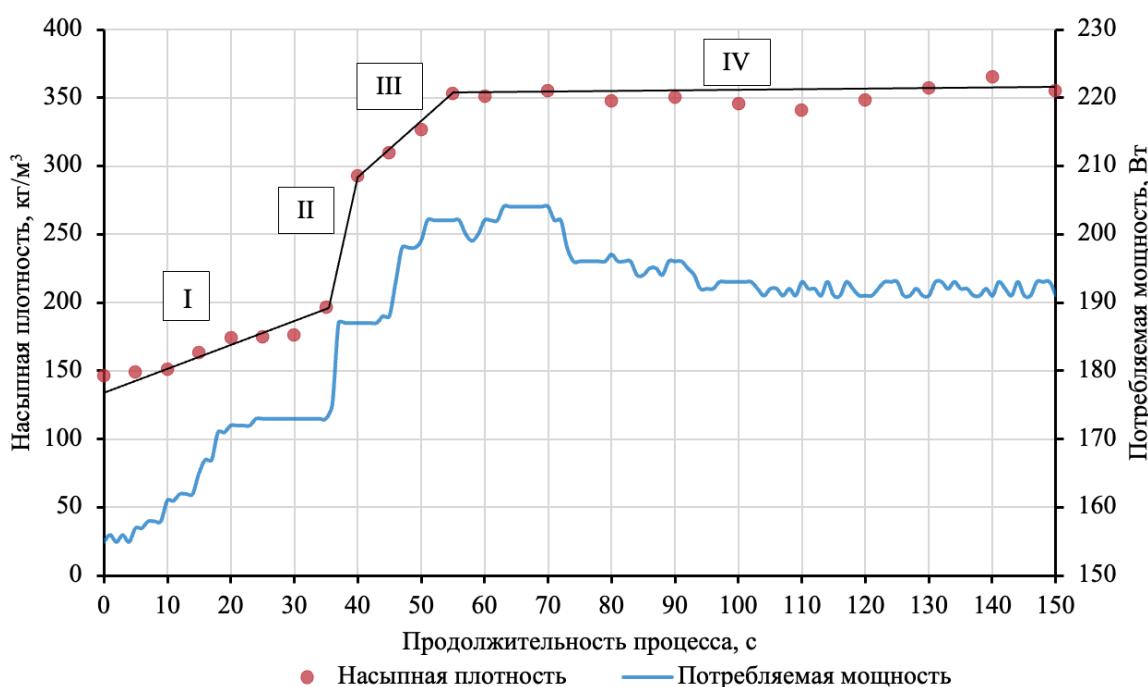


Рис. 2. Зависимость насыпной плотности образцов и токовой нагрузки на мешалке от продолжительности процесса

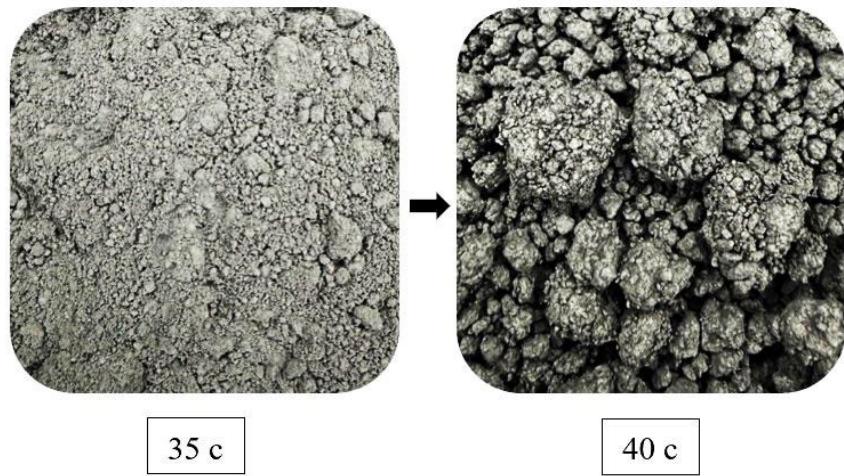
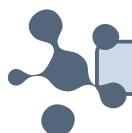


Рис. 3. Изменение структуры и формы гранулированной массы на II стадии процесса

Эффект «грануляционного перехода» также подтверждается резким ростом токовой нагрузки на мешалке, возникающим за счет резкого увеличения сопротивления материала в процессе перехода к гранулированной форме.

Также необходимо отметить, что при детальном рассмотрении полученной на 40 с грануляционной массы четко видна структура крупных фрагментов, которые представляют собой слипшиеся гранулы меньших размеров.

На III стадии (с 40 по 55 с включительно) процесса наблюдается снижение интенсивности увеличения насыпной плотности. При условии окончания процесса смачивания во II стадии изменение данной характеристики совместно с увеличением отблеска на поверхности гранул указывают на протекание процессов уплотнения и



шлифовки гранул, а также перераспределения гранулометрического состава посредством разрушения более крупных фрагментов и уменьшением среднего диаметра (рис. 4). Наблюдающийся рост токовой нагрузки на мешалке в данном временном интервале предположительно объясняется изменением характеристик гранул, подвергаемых разрушению, истиранию, шлифовке. По мере протекания процесса в системе остается все меньше неуплотненных хрупких гранул. При сохранении интенсивности грануляционного перераспределения внутри системы источниками для подобных изменений становятся все более прочные гранулы, для деформации которых требуется больше энергии.

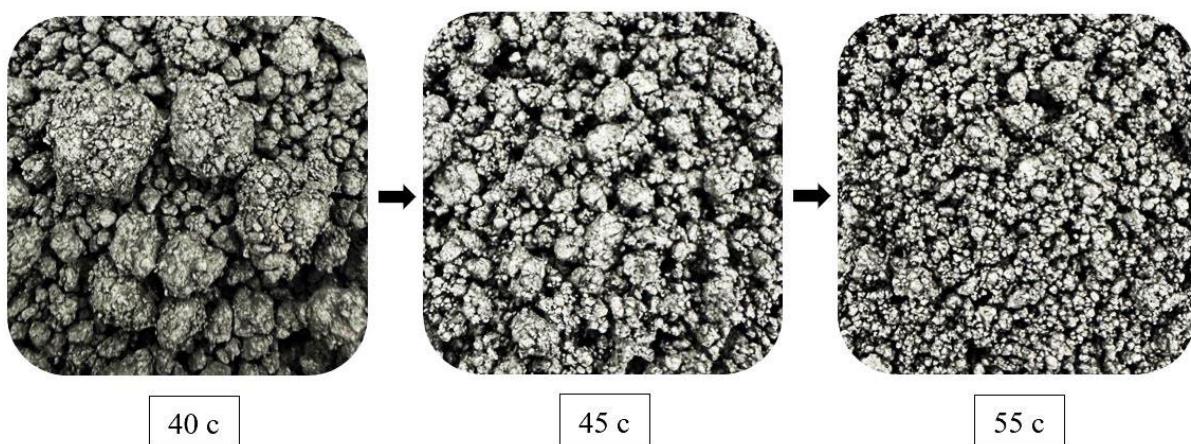


Рис. 4. Изменение структуры и формы гранулированной массы на III стадии процесса

Завершающая IV стадия не подлежит однозначной трактовке. С одной стороны, значение насыпной плотности, согласно аппроксимирующей линии, растет по мере протекания процесса, с другой – данный рост не превышает значение сходимости для стандартного метода определения данного показателя. Токовая нагрузка на мешалке снижается до стабилизации данного показателя с 95 с. Отсутствие существенных визуальных изменений материала (рис. 5), изменений насыпной плотности и токовой нагрузки на мешалку указывает на стабилизацию системы внутри гранулятора, интенсивность грануляционных изменений значительно снижается.

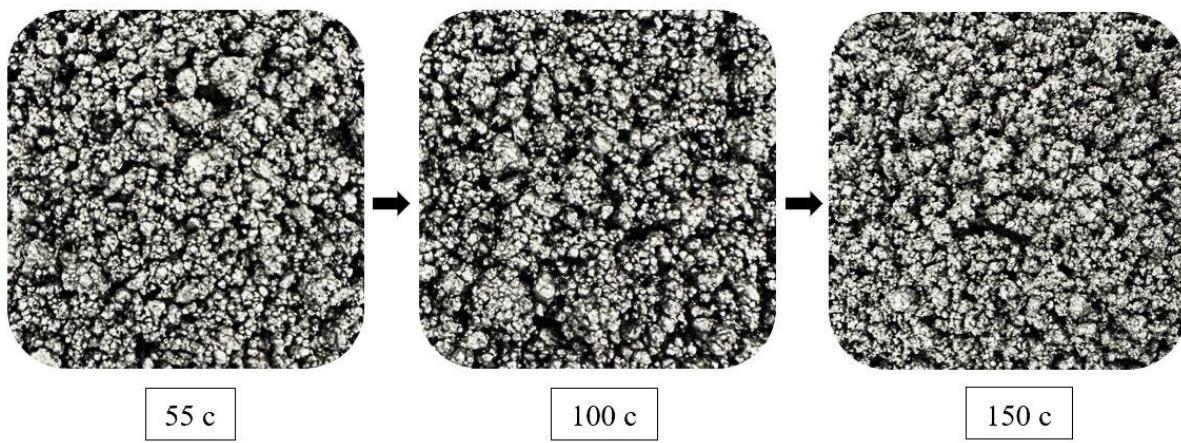


Рис. 5. Изменение структуры и формы гранулированной массы на IV стадии процесса



Выводы и рекомендации

Таким образом, в результате проведенных исследований было выявлено, что процесс формирования гранул происходит в четыре стадии:

1. Смачивание пылящего ТУ.
2. Грануляционный переход.
3. Стадия интенсивных грануляционных изменений.
4. Стабилизация грануляционный изменений.

Каждая из представленных стадий в промышленных грануляторах распределена по длине аппарата и имеет различные мощностные характеристики.

Список источников

1. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002, 512 с.
2. Kugatov P.V., Ivashkina E.A., Zhirnov B.S. Granular Carbon Adsorbent Based on Carbon Black and Synthetic Pitch. *Solid Fuel Chem.*, 2023, 57, 423-427. DOI: 10.3103/S0361521923060034.
3. Макаренков Д.А., Назаров В.И., Мавлюдова Я.А. Особенности процесса гранулирования топливных композиций методом прокатки на роторных грануляторах. *Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки*, 2015, 1, 42-49.
4. Севостьянов В.С., Апатенко А.С., Шамгулов Р.Ю., Проценко А.М. Разработка технических средств для переработки и гранулирования технического углерода термолизной технологии. *СТИН*, 2022, 3, 37-40.
5. Игуменова Т.И., Шульга А.М. Проблемы использования пиролизного технического углерода в производстве шин: материалы LVIII отчетной науч. конф. преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ. Ч 1. Воронеж: Изд-во ВГУИТ, 2020, С. 104.
6. Журавский Г.И. Технический углерод из продуктов термолиза изношенных шин. *ИФЖ*, 2020, 93(6), 1523-1528.
7. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004, 228 с.
8. Васильев П.С., Павлова А.Е. Совершенствование аппаратурного оформления стадии гранулирования технического углерода мокрым способом. *Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт*, 2023, 1(42), 11-19.
9. Родионов Д.А., Суворина И.В., Князев Ю.В. Утилизация автомобильных шин. *Молодой ученый*, 2016, 4(108), 936-937. URL: <https://moluch.ru/archive/108/25962> (дата обращения: 09.03.2025).
10. Шамгулов Р.Ю., Гончаров А.Н. Разработка барабанно-винтового агрегата для гранулирования технического углерода: материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021, С. 1844-1847.
11. ASTM D1513-05(2023). Standard Test Method for Carbon Black, Pelleted – Pour Density. Annual Book of ASTM Standards, 2023, 09.01, 2 р.
12. Бортников В.Г. Теоретические основы и технология переработки пластических масс: учебник. М.: ИНФРА-М, 2015, 480 с.
13. Koltsova T.B., Tsobkallo E.S., Meshcheryakova G.P. Modeling of Deformation Properties of Composite Material Filled with Technical Carbon. *Fibre Chem.*, 2024, 56, 226-229. DOI: 10.1007/S10692-024-10559-2.
14. Kolipaka S.S., Junqueira L.A., Ross S., Garg V., Hossein Mithu MdS.H., Bhatt S., Douroumis D. An Advanced Twin-Screw Granulation Technology: The use of Non-Volatile Solvents with High Solubilizing Capacity. *AAPS PharmSciTech*, 2024, 25, 174. DOI: 10.1208/s12249-024-02890-y.
15. Kugatov P.V., Ivashkina E.A., Zhirnov B.S. Granular Carbon Adsorbent Based on Carbon Black and Synthetic Pitch. *Solid Fuel Chem.*, 2023, 57, 423-427. DOI: 10.3103/S0361521923060034.

Поступила в редакцию 21.04.2025

Одобрена после рецензирования 05.05.2025

Принята к опубликованию 15.05.2025



Научная статья

УДК 667.613

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-57-64

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТАФОРЕЗНОЙ ГРУНТОВКИ

И. Г. Кольцов^{1,2}, А. А. Ильин², В. В. Милославская¹, А. Д. Хлопотинин¹

Иван Германович Кольцов, аспирант, руководитель группы в ЗАО «НПК ЯрЛИ»; Александр Алексеевич Ильин, д-р. хим. наук, профессор; Валентина Владимировна Милославская, зав. лаборатории; Артем Денисович Хлопотинин, инженер первой категории

¹ ЗАО «НПК ЯрЛИ», 150044, Россия, г. Ярославль, ул. проспект Октября 87; saxarova@yarli.ru

² ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; ilyinaa@ystu.ru

Ключевые слова:
пигментная паста,
катафорезная
грунтовка, степень
перетира,
диспергатор

Аннотация. Изучено влияние различных диспергаторов на время диспергирования пигментной пасты катафорезной грунтовки и на некоторые свойства сформированного покрытия. Показано, что диспергатор на основе неионогенных ПАВ (тетраметилдециндиона) в этиленгликоле позволяет диспергировать пигменты и наполнители в водной среде до требуемой степени дисперсности частиц ~15 мкм (по гриндометру) за минимальное время. При использовании данного диспергатора наблюдаются лучшие свойства покрытия.

Для цитирования:

Кольцов И.Г., Ильин А.А., Милославская В.В., Хлопотинин А.Д. Технологические и эксплуатационные свойства катафорезной грунтовки // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 57-64.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>

Введение

Объем рынка электроосаждаемых материалов растет в среднем на 5% в год. Это прежде всего обусловлено ужесточением экологических норм, увеличением объемов автомобильной промышленности, в частности мировой тенденции перехода на электромобили, промышленным и коммерческим строительством, производством бытовой техники [1,2]. Материалы, электроосаждаемые на катоде, обеспечивают отличную коррозионную защиту металлических изделий, равномерную толщину пленки даже на изделиях сложной формы, высокую производительность окрашивания [3]. Современные катафорезные грунтовки представляют собой двухкомпонентную систему, состоящую из дисперсии основного связующего и пигментной пасты. Для обеспечения постоянства параметров рабочего раствора в ванне и свойств покрытия электроосаждаемого на катоде материала, особенно в условиях массового промышленного производства, необходимо, чтобы используемые компоненты были



стабильными в процессе эксплуатации [4-6]. Особые требования предъявляются к пигментной пасте, которая представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в синтетической смоле с добавками целевого назначения. При производстве пигментных паст самым важным, сложным и энергозатратным этапом является диспергирование пигментов. При этом необходим правильный подбор диспергирующих добавок [7,8]. Основные сложности включают в себя [9]:

1. Предотвращение повторной флокуляции диспергированных частиц.
2. Высокое поверхностное натяжение воды затрудняет смачивание поверхности пигментов, обладающих низкой поверхностной энергией.
3. Высокое содержание полярных групп водоразбавляемой смолы.

В работе [10] разработана технология получения пигментной пасты катофрезной грунтовки на основе эпоксиаминного олигомера.

Цель настоящей работы – изучение влияния различных диспергаторов, используемых при получении пигментных паст катофрезной грунтовки, на технологические свойства материала и эксплуатационные свойства покрытия.

Основой пигментной пасты катофрезной грунтовки являлся водоразбавляемый нейтрализованный уксусной кислотой эпоксиаминный аддукт (рис. 1), имеющий следующие характеристики: кажущаяся вязкость 6.24 Па·с; массовая доля нелетучих веществ 57.2%; плотность 1.02 г/см³; температура вспышки 58 °C [11-13]. Данный аддукт был наполнен диоксидом титана, каолином, сульфатом бария, углеродной сажей.

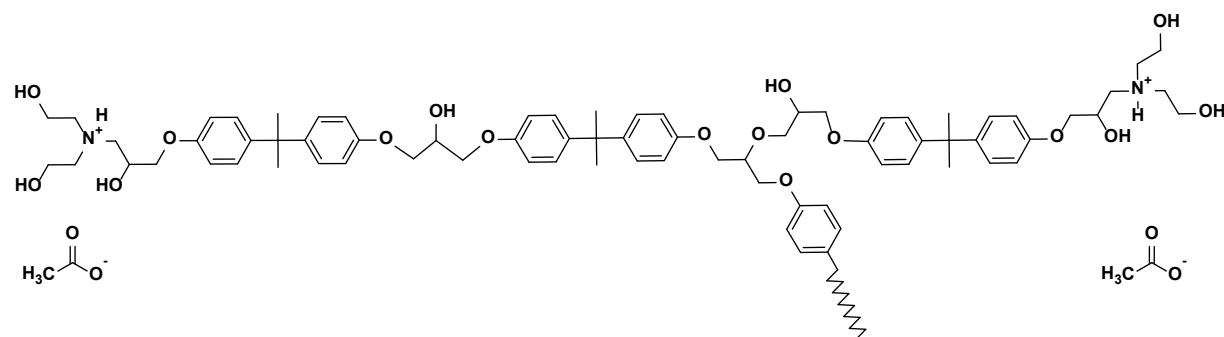


Рис. 1. Общая структурная формула эпоксиаминного аддукта нейтрализованного уксусной кислотой

Степень наполнения составляла 14.5% об. Преддиспергирование пигментной пасты проводили на дисольвере Dispermat LC-110 (производства VMA-Getzmann) с использованием фрезы при окружной скорости ~6 м/с в течение 15 минут. Дисперсность после данной стадии оценивали по гриндометру. Окончательное диспергирование проводилось на погружной бисерной мельнице Dispermat LC-110 при линейной скорости 7.5-7.8 м/с до достижения степени перетира 15 мкм [14,15].

Для изучения влияния природы диспергаторов на технологические свойства материала и эксплуатационные свойства покрытия использовали следующие вещества:

1. Диспергатор №1 – прозрачная маслянистая жидкость, представляет собой 50% раствор смеси поверхностно-активных веществ (не содержит силикон) в этиленгликоле,



рекомендуется для применения в водных системах. Этот диспергатор обеспечивает дефлоккуляцию пигментов посредством электростатической стабилизации.

2. Диспергатор №2 – прозрачная жидкость с легким желтым оттенком, представляет собой 50% раствор неионогенного ПАВ (тетраметилдециндиол) в этиленгликоле, рекомендуется для применения в водных системах. Он обеспечивает дефлоккуляцию пигментов посредством электростатической стабилизации.

3. Диспергатор №3 – желто-коричневая высоковязкая жидкость, представляет собой 50% водный раствор модифицированного акрилового сополимера, рекомендуется для применения в водных системах, обеспечивает дефлоккуляцию пигментов посредством стерической стабилизации.

Были изготовлены четыре образца пигментной пасты катафорезной грунтовки со следующим содержанием функциональных добавок:

1. **Образец №1** – с 1% масс. диспергатора №1.
2. **Образец №2** – с 1% масс. диспергатора №2.
3. **Образец №3** – с 1% масс. диспергатора №3.
4. **Образец №4** – по 0.5% масс. диспергатора №2 и №3.

Основным связующим в двухкомпонентной катафорезной грунтовке являлась водная дисперсия эпоксиаминного аддукта с блокированным толуилендиизоцианатом в роли сшивающего агента и добавками целевого назначения. Водная дисперсия эпоксиаминного аддукта имела следующие характеристики: кажущаяся вязкость 0.25 Па·с; массовая доля нелетучих веществ 37.1%; плотность 1.05 г/см³; температура вспышки 97 °C; водородный показатель (рН) 5.51 ед.; миллиэквивалент кислоты 35.4 ммоль/г.

Катализатором процесса отверждения служил оксид диоктилолова в количестве 3.3% масс.

Составление катафорезной грунтовки проводилось при соотношении основное связующее: пигментная паста 5:1 по массе. Расчетная массовая доля нелетучих веществ составляла около 20%, в качестве разбавителя использовалась деминерализованная вода [16].

Для составления катафорезной грунтовки в ёмкость с деминерализованной водой при перемешивании лопастной мешалкой с окружной скоростью 1.5 м/с вводилось основное связующее. Перемешивание полученной смеси осуществлялось в течение 15 минут, а затем небольшими порциями при перемешивании дозировали пигментную пасту. Стабилизацию катафорезной грунтовки производили в течение 24 часов при постоянном перемешивании лопастной мешалкой с окружной скоростью 1 м/с.

Экспериментальная часть

Кажущуюся вязкость смол и пигментных паст с различными диспергаторами определяли при температуре (23.0±0.2) °C по вискозиметру Брукфильда (тип А, шпиндель – диск №3 для дисперсии и пигментных паст; диск №4 для диспергирующей смолы) при 20 об/мин [17]. Массовую долю нелетучих веществ в смолах, полученных образцах пигментных паст и катафорезных грунтовок определяли по [18], при этом



навеска испытуемого образца составляла 1.0 ± 0.1 г, время сушки при 180°C в течение 30 минут. Плотность смол определяли по [19] при 20°C , температуру вспышки смол в закрытом тигле определяли по [20]. Показатель кислотности дисперсии и полученных катафорезных грунтовок определяли при температуре 25°C по [21], миллиэквивалент кислоты водной дисперсии определяли по [22], удельную электрическую проводимость – по [23].

Седиментация катафорезных грунтовок оценивалась следующим образом: в стеклянный стакан по [24] вместимостью 600 cm^3 наливали пробу грунтовки массой 500.0 ± 1.0 г на весах с классом точности II [25]. Далее накрывали стакан крышкой и оставляли в покое на 72 ч в месте, где отсутствует воздействие прямых солнечных лучей при комнатной температуре. По прошествию 72 ч без перемешивания испытуемый образец перемешивали лопастной мешалкой с окружной скоростью 2.5 m/s , при этом лопастная мешалка располагалась на расстоянии 1 см от дна стакана. Оценивали время по [26], за которое полностью вмешивался в раствор катафорезной грунтовки образующийся осадок.

Внешний вид покрытия определяли по [27], толщину покрытия определяли по [28], прочность покрытия при растяжении по Эриксену [29], прочность покрытий при ударе [30] на приборе У-1а (прямой удар), адгезия методом решетчатых надрезов [31], блеск [32], стойкость к воздействию 5%-ного соляного тумана (распространение коррозии от надреза) (метод Б) [33].

Для изучения влияния используемых функциональных добавок на свойства формируемых покрытий на основе катафорезной грунтовки проводились следующие испытания.

Катафорезная грунтовка наносилась на стальные пластины 08пс с предварительно полученным слоем фосфата цинка [34-36]. В качестве противоэлектрода использовалась пластинка из нержавеющей стали марки 08Х18Н10 [37], соотношение катод: анод по площади (4:1). В роли источника постоянного напряжения служил преобразователь П-ТРП-15-400, который выдавал значения напряжения до 400 В. Температура рабочего раствора катафорезной грунтовки поддерживалась в диапазоне $30.0\text{--}30.2^{\circ}\text{C}$. Время нанесения покрытия в ванне составляло 150 с, при потенциостатическом режиме 290 В. После нанесения покрытия промывались дистиллированной водой, далее помещались в сушильную камеру, где происходило термическое отверждение покрытий при температуре 165°C в течение 20 минут за счет разблокированных изоцианатных групп с гидроксильными группами [38,39]. Покрытия перед испытаниями выдерживались при комнатной температуре в течение 1 суток.

Обсуждение результатов

В первую очередь в работе было изучено влияние функциональных добавок на процесс диспергирования пигментных паст. Результаты приведены на рисунке 2.

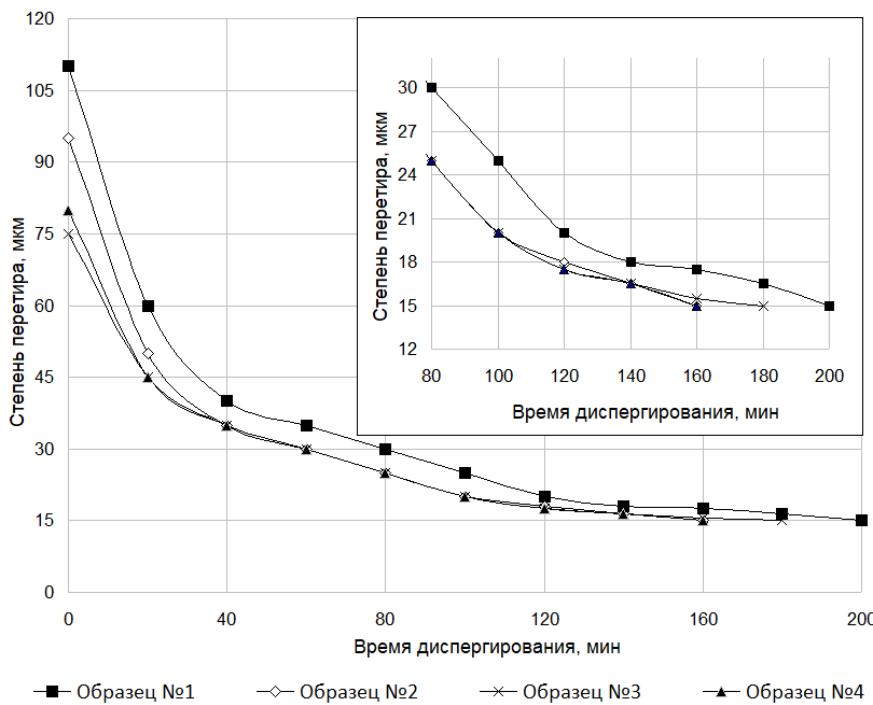


Рис. 2. Влияние времени диспергирования на степень перетира пигментных паст

Необходимая степень перетира пигментной пасты (15 мкм) достигается быстрее всего при использовании диспергаторов №2 и смеси диспергаторов №2 и №3 (образец №4).

Некоторые показатели полученных паст приведены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели катафорезных пигментных паст

Показатель	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Исходные показатели				
Кажущаяся вязкость, Па·с	2.78	2.05	1.82	1.92
Массовая доля нелетучих веществ, %	55.6	55.1	55.4	55.4
Степень перетира, мкм	15	15	15	15
Показатели после выдержки в течение 3 месяцев				
Кажущаяся вязкость, Па·с	5.90	2.89	2.33	2.55
Изменение вязкости, %	112	41	28	33
Массовая доля нелетучих веществ	55.7	55.2	55.7	55.5
Степень перетира, мкм	15	15	15	15

Следует отметить, что все образцы пигментных паст имеют приблизительно одну и ту же массовую долю нелетучих веществ и степень перетира. Причем, время выдержки пигментных паст в закрытой таре в течение 3 месяцев без воздействия прямых солнечных лучей при комнатной температуре практически не сказывается на этих параметрах. Наблюдается только влияние природы функциональной добавки и времени выдержки на кажущую вязкость паст. Образец №1 имеет самую высокую начальную кажущуюся вязкость, которая нарастает быстрее всего в процессе хранения. Это, вероятно, указывает на то, что используемые диспергаторы (особенно диспергатор №1) существенно влияют на структурирование пленкообразующей системы. С технологической точки зрения, в пигментной пасте рациональней использовать диспергатор №3, паста с которым имеет минимальную начальную кажущуюся вязкость и темп ее нарастания со временем.



При использовании образцов пигментных паст с различными диспергаторами были составлены катафорезные грунтовки по схеме, описанной выше. Результаты исследования полученных грунтовок приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики образцов катафорезных грунтовок

Наименование показателя	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
pH	5.35	5.40	5.32	5.32
Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	1538	1560	1547	1563
Массовая доля нелетучих веществ, %	19.95	20.01	20.09	19.99
Седimentация, с	205	172	211	187

Установлено, что природа используемых диспергаторов оказывает влияние только на седimentационную устойчивость грунтовок. Образец грунтовки №2 демонстрирует достаточно высокую седimentационную устойчивость, при выдержке грунтовки в течение 72 часов образуется осадок, который полностью вмешивается в течение 172 с.

Установлено, что природа диспергатора не влияет на эксплуатационные свойства формируемых покрытий. Все приведенные в таблице 3 параметры имеют близкие численные значения, за исключением стойкости покрытия к воздействию 5%-ного раствора соляного тумана. Распространение коррозии от надреза для образца грунтовки №2 спустя 1500 ч наименьшее.

Таблица 3. Свойства полученных покрытий

Наименование показателя	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Внешний вид	Однородное, гладкое, без кратеров, пор и морщин			
Толщина, мкм	18-20	18-20	18-20	18-20
Прочность покрытия при растяжении по Эриксену, мм	8.1	8.3	8.3	8.2
Прочность покрытия при ударе, см	50	50	50	50
Адгезия, балл	0	0	0	0
Блеск, единиц при угле 20°	19-22	18-21	19-22	19-22
при угле 60°	66-69	64-67	63-66	65-68
при угле 85°	92-94	91-93	91-93	92-94
Стойкость к воздействию 5%-ного соляного тумана, ч с распространением коррозии от надреза мм,	1500 1.9	1500 1.5	1500 1.8	1500 1.7

Выводы

Таким образом, образец катафорезной грунтовки №2, пигментная паста для которой была получена с использованием раствора неионогенного ПАВ – тетраметилдециндиола, обеспечивающего дефлоккуляцию пигментов посредством электростатической стабилизации, имеет наилучшие технологические и эксплуатационные свойства.



Список источников

1. Research and Markets: официальный сайт. Ирландия, 2025. URL: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5744285/electrocoating-market-report> (дата обращения 09.04.2025).
2. Анцев В.Ю., Витчук Н.А., Витчук П.В., Петренко Е.А. Повышение качества процесса нанесения лакокрасочного покрытия на автомобили. *Вестник ВГУ*, 2020, 16(5), 119-123. DOI: 10.36622/VSTU.2020.16.5.018.
3. Квасников М.Ю., Замшин В.А., Кудло В.Л., Ильина Н.С., Чинов В.В., Непочатов В.М. Новая технология получения электрофоретического покрытия на деталях вертолета, эксплуатирующихся в условиях фреттинг-коррозии. *Авиационные материалы и технологии*, 2019, 4(57), 49-55. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-49-55.
4. Goldschmidt A., Streitberger H.J. BASF Handbook on Basics of Coating Technology 2nd edition. Hanover: Vincentz Network, 2007, 694-696.
5. Кузнецова В.А., Силаева А.А., Железняк В.Г., Марченко С.А. Модификация эпоксидных пленкообразующих и отвердителей, применяемых для лакокрасочных покрытий (обзор). *Труды ВИАМ*, 2022, 5(111), 96-104. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-96-111.
6. Усманов Х.А.У. Изучение процесса осаждения пленки катафорезной грунтовки. *TECHника*, 2021, 1, 14-19. DOI: 10.24411/2181-0753/2021-100003.
7. Васялина А.А., Ожиганов В.В., Бакунин Д.О., Ильин А.А. Улучшение диспергируемости водно-дисперсионной грунтовки. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2022, 3(4), 15-18. DOI: 10.52957/27821900_2022_04_15.
8. Воронина Ю.А., Крылова Ю.А., Терешко А.Е. Разработка рецептуры водной фазы для нетоксичных красок. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2023, 4(2), 29-34. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-4-2-29-34.
9. Heilen W. et al. Additives for Waterborne Coatings. Hanover: Vincentz Network, 2009, 21-27.
10. Чурилов Ю.В., Силаева А.А., Макаров А.В., Должанская А.М. Разработка технологии получения пигментной пасты на основе эпоксиаминного олигомера для получения покрытий методом катодного электроосаждения. *ЖПХ*, 2022, 95(9), 1137-1142. DOI: 10.31857/S0044461822090055.
11. Усманов Х.А.У. Выбор подходящего связующего для пленкообразующей части грунтовки катодного электроосаждения. *TECHника*, 2020, 1, 30-33. DOI: 10.24411/2181-0753/2020-10006.
12. Инаков Т.К., Долимова М.Я., Махамматова С.Х., Косимов А., Инаков К.Т.У. Перспектива выбора подходящего связующего для пленкообразующей части грунтовки. *Life Sciences and Agriculture*, 2020, 3-2, 37-40. DOI: 10.24411/2181-0761/2020-10132.
13. Чурилов Ю.В., Должанская А.М., Силаева А.А., Родионова Н.А., Точилкина Е.О., Квасников М.Ю. Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения. *Журнал СФУ. Химия*, 2022, 14(3), 361–367. DOI: 10.17516/1998-2836-0244.
14. ГОСТ 31973-2013. Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира. М.: Стандартинформ, 2014, 11 с.
15. Васялина А.А., Ожиганов В.В., Милославская В.В., Бакунин Д.О., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Улучшение технологических и эксплуатационных свойств водно-дисперсионной грунтовки. *ЛКМ и их применение*, 2023, 1-2, 20-23.
16. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019, 14 с.
17. ГОСТ 25271-93. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду. М.: Издательство стандартов, 1994, 14 с.
18. ГОСТ 31939-2012. Лакокрасочные материалы. Определение массовой доли нелетучих веществ. М.: Стандартинформ, 2014, 12 с.
19. ГОСТ 31992.1-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения плотности. Часть 1. Пикнометрический метод. М.: Стандартинформ, 2013, 12 с.
20. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. М.: Издательство стандартов, 1994, 7 с.
21. ГОСТ 33290-2023. Материалы лакокрасочные, применяемые в строительстве. Общие технические условия. М.: Российский институт стандартизации, 2023, 20 с.



22. ISO 15880:2000. Paints, varnishes and binders – Determination of MEQ value of water-based coating materials and binders. G.: International Organization for Standardization, 2000, pp.4.
23. ГОСТ 21119.7-75. Красители органические и пигменты неорганические. Метод определения удельной электрической проводимости водной вытяжки. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999, 2 с.
24. ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры. М.: Стандартинформ, 2009, 103 с.
25. ГОСТ Р 53228-2008. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания. М.: Стандартинформ, 2010, 141 с.
26. ГОСТ 8.423-81. Государственная система обеспечения единства измерений. Секундомеры механические. Методы и средства поверки. М.: Издательство стандартов, 1981, 11 с.
27. ГОСТ Р 51691-2008. Материалы лакокрасочные. Эмали. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2009, 15 с.
28. ГОСТ 31993-2013. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. М.: Стандартинформ, 2014, 16 с.
29. ГОСТ 29309-92. Покрытие лакокрасочные. Определение прочности при растяжении. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 7 с.
30. ГОСТ 4765-2024. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при ударе. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2024, 12 с.
31. ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. М.: Стандартинформ, 2014, 16 с.
32. ГОСТ 31975-2017. Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий под углом 20°, 60°, 85°. М.: Стандартинформ, 2017, 24 с.
33. ГОСТ 9.401-2018. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. М.: Стандартинформ, 2018. – 122 с.
34. ГОСТ 8832-2024. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания. М.: Российский институт стандартизации, 2024, 12 с.
35. ГОСТ 16523-97. Прокат тонколистовой из углеродистой стали качественной и обыкновенного качества общего назначения. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008, 16 с.
36. ГОСТ 9045-93. Прокат тонколистовой холоднокатаный из низкоуглеродистой качественной стали для холодной штамповки. Технические условия. М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997, 13 с.
37. ГОСТ 5632-2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Стандартинформ, 2015, 52 с.
38. Квасников М.Ю., Романова О.А., Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Киселёв М.Р., Королёв Ю.М., Крылова И.А., Антипов Е.М., Силаева А.А. Получение металлополимерных покрытий совместным электроосаждением на катоде полимерных электролитов и металлов. ВМС. Серия А, 2015, 57(4), 361-367. DOI: 10.7868/S2308112015040094.
39. Шестакова Л.А. Особенности лакокрасочных теплопроводящих медь-полимерных покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения. Тенденции развития науки и образования, 2022, 33(92), 93-96. DOI: 10.18411/trnio-12-2022-572.

Поступила в редакцию 15.05.2025

Одобрена после рецензирования 30.05.2025

Принята к опубликованию 11.06.2025



Научная статья

УДК 66.097.36+544.478

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-65-72

ДЕЗАКТИВАЦИЯ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ДИАТОМИТЕ

Д. Н. Яшкова¹, Н. Н. Смирнов², И. С. Гришин², А. В. Кунин², А. А. Хапалов²

Дарья Николаевна Яшкова, канд. тех. наук, научный сотрудник; Николай Николаевич Смирнов, д-р. тех. наук, профессор; Илья Сергеевич Гришин, ассистент; Алексей Владимирович Кунин, канд. тех. наук, доцент; Алексей Александрович Хапалов, директор инженерного центра «Катализатор»

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), 153045 Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1; *dasha.nicolaeva@mail.ru*

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000 Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7; *nnsmi@mail.ru*

Ключевые слова: диоксид серы, ванадиевый катализатор, дезактивация, кристобалит, морфология поверхности слоя, активность

Аннотация. Исследования показали, что системы на основе оксида ванадия на различных носителях представляют большой интерес для приготовления катализаторов в области переработки природного газа и органического синтеза. Важным этапом в развитии сернокислотного катализа явилось создание сульфованадиевых катализаторов на диатомите. Катализатор прост в изготовлении, достаточно прочен и имеет относительно большой срок службы. В виду большой опасности отработанных ванадиевых катализаторов для человека и окружающей среды, а также дефицитности и высокой цены соединений ванадия требуется производить переработку дезактивированных ванадиевых контактных масс. В связи с этим возникает необходимость определения причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов марки СВД после их эксплуатации. Все исследованные образцы имеют низкую удельную поверхность и пористость, что указывает на разрушение носителя. Рентгеноспектральный анализ свидетельствует о низком содержании V_2O_5 . Это связано с наличием примесей в диатомите. Оксиды алюминия и железа взаимодействуют с пиросульфованадатом калия, в результате этой реакции образуются алюмо- и железокалиевые квасцы и, как следствие, выделяется кристаллическая фаза V_2O_5 , что приводит к резкому изменению состава и свойств активного компонента и обуславливает понижение активности. Результаты рентгенографических исследований показывают, что все исследуемые образцы содержат кристаллические формы диатомита преимущественно в виде высокотемпературной модификации – кристобалита. Значительное количество кристобалита приводит к нарушению механической прочности гранул и низкой удельной поверхности.

Для цитирования:

Яшкова Д.Н., Смирнов Н.Н., Гришин И.С., Кунин А.В., Хапалов А.А. Дезактивация сернокислотных ванадиевых катализаторов на диатомите // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 65-72.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>



Введение

Отличительной чертой современного развития химической промышленности является широкое применение катализаторов, которые способствуют повышению производительности труда, улучшают качество продукции, позволяют значительно снижать ее себестоимость. Однако, их использование сопряжено с тем, что катализаторы при эксплуатации дезактивируются по целому ряду причин, обусловленных условиями их использования, качеством перерабатываемого сырья и физико-химическими свойствами самих катализаторов.

Катализаторы на основе оксидов ванадия нашли широкое применение в производстве важных промышленных продуктов (серной кислоты, фталевого ангидрида), а также для очистки технологических газовых выбросов от оксидов азота. Анализ современных исследований показал, что системы на основе оксида ванадия на различных носителях представляют большой интерес для приготовления катализаторов в области переработки природного газа и органического синтеза. Их применяют для селективного окисления метанола и метана до формальдегида, полимеризации олефинов, прямого преобразования метана в ароматические соединения и др. [1,2]. Ванадиевые катализаторы окисления диоксида серы применяются в химической промышленности с начала тридцатых годов [3]. До настоящего времени создано и эксплуатируется несколько типов ванадиевых катализаторов [4-6]. Важным этапом в развитии сернокислотного катализа явилось создание насыщенных катализаторов. Одним из первых катализаторов данного типа стал СВД (сульфованадиевый на диатомите). СВД прост в изготовлении, достаточно прочен и имеет низкую себестоимость при изготовлении. К основным недостаткам можно отнести зависимость его свойств от используемого сырья [7].

По сравнению с другими катализаторами, срок службы ванадиевых катализаторов относительно большой. Катализаторы ежегодно просеивают, обязательно снимая верхний слой и один из последующих слоев по очереди. Потери восполняют свежим катализатором. Обычно раз в 5-10 лет катализатор заменяют полностью. Неправильное хранение и использование катализатора может значительно сократить срок его службы. При хранении наиболее опасна влага [7], так как свободный SO₃ может гидратироваться с образованием серной кислоты. При этом на поверхности катализатора появляются красноватые пятна, что ведет к потере прочности и разрушению катализатора.

С учетом роста производства серной кислоты увеличивается и потребность промышленности в ванадиевых катализаторах. При этом следует учитывать, что такое же количество катализатора накапливается на предприятиях в виде отработанного. Ввиду большой опасности отработанных ванадиевых катализаторов для человека и окружающей среды, а также дефицитности и высокой цены соединений ванадия, требуется производить переработку дезактивированных ванадиевых контактных масс.

Цель работы – исследование причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов марки СВД.



Экспериментальная часть

Синтез катализитических композиций и эффективное их применение в качестве промышленных катализаторов является результатом специфического взаимодействия между носителем и активным компонентом, требует глубоких знаний в области химии растворов, химии твердого тела и неорганической химии. Понимание способов приготовления катализаторов с длительным сроком службы требует исследований структуры активного компонента на молекулярном уровне не только на стадии синтеза, но и в условиях длительной эксплуатации [6].

В работе использован отработанный ванадиевый катализатор марки СВД для сернокислотного производства. Образцы отобраны с разных слоев контактного аппарата. Аналогом для сравнения взят катализатор марки СВД фирмы BASF SE с удельной поверхностью 10-15 м²/г и активностью при 420 °C не менее 40%, при 485 °C – не менее 90%.

Удельную поверхность исследуемых катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота на приборе Sorbi-MS. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ [8]. Общий объем пор образцов определен на приборе Порозиметр ртутный Quantachrome poremaster 33, распределение пор по размерам рассчитывали с применением модели Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

С помощью растрового электронного микроскопа Vega 3 SBH (TESCAN, Чехия) были получены изображения поверхности катализаторов, а также информация о химическом составе приповерхностных слоев образцов.

Съемку рентгенограмм проводили на аппаратно программном комплексе на основе многофункционального рентгеновского дифрактометра POWDIX-600 (Беларусь). Для идентификации рентгенограмм использована кристаллографическая база данных [9,10].

Использовали метод определения каталитической активности по ТУ 48-0323-6-90 с изменениями.

Обсуждение результатов

На начальном этапе проведено исследование внешнего вида катализаторов. Выявлено около 30% разрушенных гранул у каждого образца. Гранулы в количестве 10-20 штук, не содержащие видимых дефектов,шлифовали, добиваясь параллельности торцевых граней. Подготовленные гранулы испытывали на гидравлическом прессе при нагружении на торец до полного разрушения. Расчет данных вели согласно правилам обработки групповых равноточных в совокупности измерений по методу доверительных интервалов. Формула для вычисления механической прочности гранул:

$$Str = \frac{P \cdot D^2}{d^2}; \text{ МПа},$$

где Р – давление жидкости в гидравлической системе пресса, МПа; D – диаметр поршня, мм; d – размер таблетки катализатора, мм.



При измерении механической прочности гранул методом раздавливания по торцу значения прочности удовлетворительные. Ниже представлена сводная таблица со значениями удельной поверхности и пористости образцов (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Значения удельной поверхности и пористости исследуемых катализаторов

Наименование образца	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Пористость, %	Характерные размеры пор, мкм
VKT-1	2,2 ± 0,6	61,87	0,3 – 2
VKT-2	1,3 ± 0,1	57,06	1 – 4, 250 – 1000
VKT-3	3,3 ± 0,2	59,73	0,3 – 3
VKT-4	3,5 ± 0,1	61,55	0,7 – 5 250 – 1000
VKT-5	3,1 ± 0,0	60,12	0,3 – 4
VKT-6	2,0 ± 0,0	54,14	0,3 – 4

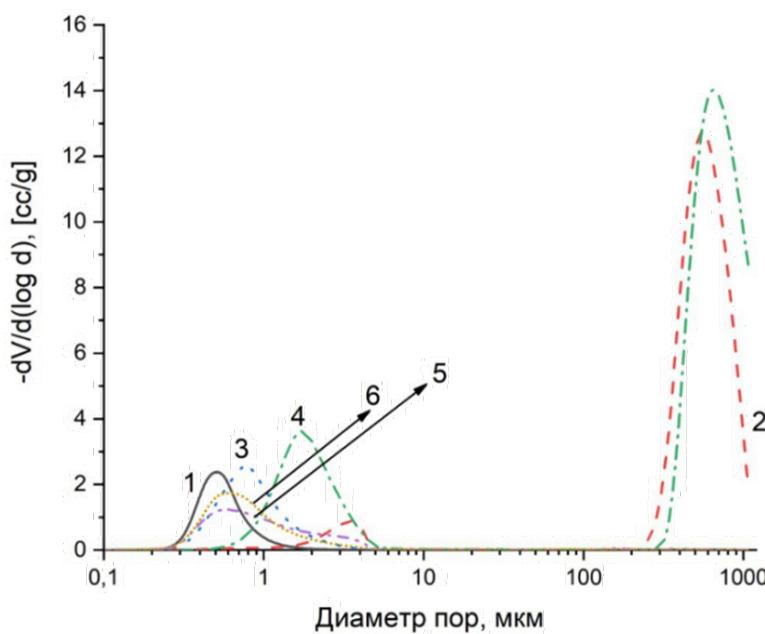


Рис. 1. Распределение пор по размерам: 1 – VKT-1; 2 – VKT-2; 3 – VKT-3; 4 – VKT-4; 5 – VKT-5; 6 – VKT-6

На основании полученных данных все катализаторы имеют низкую удельную поверхность менее 3,5 м²/г.

Анализируя данные о пористости и характере пор образцов, наблюдается низкая пористость у VKT-2, VKT-6 по сравнению с другими (табл. 1). Характер распределения пор по размерам указывает на значительное разрушение носителя у образцов VKT-2, VKT-4. Это так называемая механическая дезактивация.

Для количественной оценки состава поверхностного слоя был применен рентгеноспектральный (энергодисперсионный) анализ. В качестве эталона были рассчитаны и построены теоретические рентгенограммы, в результате чего синтезирована суммарная рентгенограмма, которая практически полностью совпадает с экспериментальной. Данные рентгеноспектрального анализа приведены в таблице 2.



Таблица 2. Элементный состав образцов катализаторов в пересчете на оксиды

Наименование образца	Содержание оксида, вес %									Сумма, %
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cs ₂ O	
ТУ 48-0323-6-90	2,2-3,3					9,5-12	7,5-8,5			
VKT-1	4,72	–	–	60,5	20,3	8,9	5,2	0,24	–	0,20
VKT-2	3,62	–	–	51,5	25,9	10,2	6,7	0,41	–	–
VKT-3	2,37	–	1,41	55,8	23,9	9,6	6,3	0,58	–	–
VKT-4	1,95	–	–	58,9	21,9	8,9	6,3	0,66	–	–
VKT-5	0,59	–	1,14	61,9	17,2	7,1	5,3	0,32	6,5	–
VKT-6	3,57	2,11	0,71	44,9	31,2	10,4	5,5	1,49	–	–
										100

Полученные данные свидетельствуют о низком содержании V₂O₅ в образцах VKT-1, VKT-5, VKT-6.

Следует отметить наличие загрязнителей в виде соединений:

- MgO и Al₂O₃ – в образцах VKT-3, VKT-5, VKT-6;
- Cr₂O₃ – в образце VKT-1;
- Fe₂O₃ – во всех образцах, особенно высока концентрация в VKT-6.

Образец VKT-6 также характеризуется повышенным содержанием серы.

Обнаруженные факты указывают на существенное снижение каталитической активности под действием таких загрязнителей, как, например, оксиды алюминия и железа, которые оказывают отрицательное влияние на активность катализаторов. Они взаимодействуют с пиросульфованадатом калия, в результате этой реакции образуются алюмо- и железокалиевые квасцы и, как следствие, выделяется кристаллическая фаза V₂O₅, что приводит к резкому изменению состава и свойств активного компонента и обуславливает понижение активности [7, 11-13, 14].

Рентгенофазовый анализ позволяет качественно и количественно идентифицировать кристаллическую фазу носителя катализатора, представляющую собой, как правило, смесь тридимита и кристобалита. Результаты рентгенографических исследований показывают, что все исследуемые образцы катализаторов содержат кристаллические формы диатомита, преимущественно в виде высокотемпературной модификации – кристобалита, с пиком 4,1 Å (рис. 2, табл. 3).

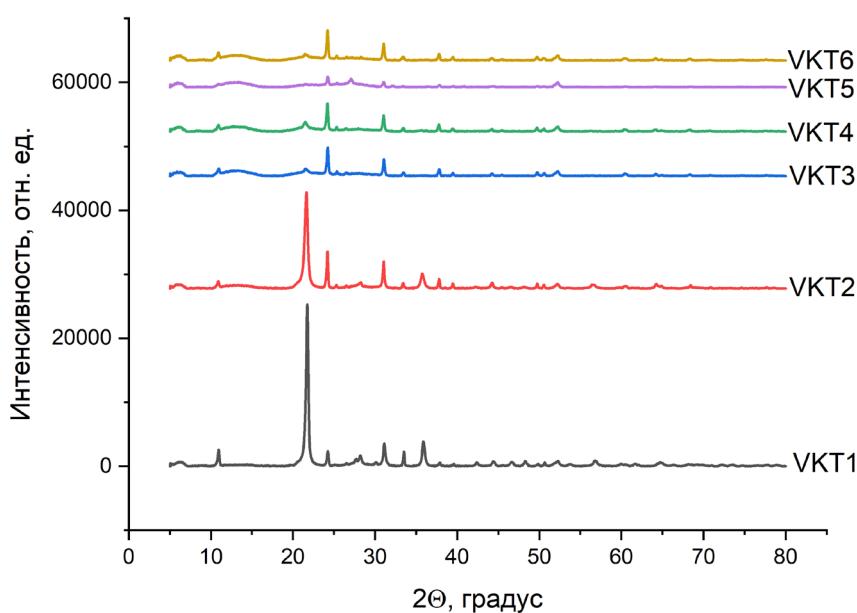
Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов. CuK α -излучение



Таблица 3. Рентгенофазовый анализ катализаторов. Содержание кристаллической фазы в диатомите

Образец	2Θ, град	d _{hkl} , Å	FWHM, град	S _{пика}	Содержание фазы кристобалита, %	Содержание фазы тридимита, %
VKT1	21,73	4,086	0,356	8829	79,57	5,05
VKT2	21,61	4,109	0,463	6716	36,63	46,99
VKT3	21,57	4,116	0,673	422	15,69	18,63
VKT4	21,50	4,129	0,605	580	67,94	-
VKT5	-	-	-	-	-	55,24
VKT6	21,59	4,112	0,683	356	56,91	11,82

Образцы VKT-1 и VKT-2 характеризуются большим, в 15-20 раз, содержанием фазы кристобалита по сравнению с другими образцами. Стоит отметить, что в образце VKT-5 кристаллическая фаза SiO₂ находится в форме тридимита. В образцах VKT-1, VKT-2, VKT-3, VKT-6 наблюдается процесс перехода среднетемпературной модификации (тридимит) в высокотемпературную (кристобалит) модификацию SiO₂, в образце VKT-4 этот процесс завершен. Значительное количество кристобалита приводит к невысокой механической прочности гранул и низкой удельной поверхности катализатора.

Свойства кремнезема довольно подробно изучены и описаны [15,16]. В зависимости от температуры, давления и состава среды кремнезем кристаллизуется в виде кристобалита, тридимита или кварца. Каждая из основных модификаций может существовать в высокотемпературной (α) и низкотемпературной (β и γ) формах. Пиросульфаты щелочных металлов, присутствующие в катализаторе, при повышенных температурах взаимодействуют с кремнеземистым носителем. В результате этого взаимодействия выпадает малоактивная фаза – пентооксид ванадия.

Наличие ванадиевых солей щелочных металлов в ванадиевых катализаторах вызывает также полиморфные превращения кремнезема, что является одной из причин снижения каталитической активности ванадиевых катализаторов. Наличие минерализатора не только увеличивает скорость превращения модификаций, но и снижает температуру перехода. При этом полиморфные превращения кварца сопровождаются изменением объема. Это является одной из причин истирания катализатора и уменьшения удельной поверхности, так как в ходе процесса дезактивации происходят подвижки слоя катализатора в реакторах, вызванные изменением модификации диоксида кремния. Химическая активность кремнезема возрастает от кварца к кристобалиту и тридимиту и, особенно, к аморфному диоксиду кремния.

Каталитическая активность определена по методике, приведенной в ТУ 48-0323-6-90. В таблице 4 представлены значения каталитической активности отработанных образцов при окислении SO₂ в SO₃.



Таблица 4. Значения каталитической активности отработанных ванадиевых катализаторов в реакции окисления SO_2 в SO_3

Каталитическая активность по ТУ 48-0323-6-90	Степень превращения SO_2 в SO_3 , %						
	СВД	VKT-1	VKT-2	VKT-3	VKT-4	VKT-5	VKT-6
485 °C	88	43,99	43,4	45,99	43,99	44,01	46,96
	90	43,5	43,9	44,5	43,3	42,8	46,84
	88	44,1	43,03	44,1	44,1	43,6	45,94
	90	44,1	42,6	44,1	44,1	41,9	44,82
ср. значение	89	43,92	43,23	44,67	43,87	43,08	46,14
420 °C	40	19,4	26,03	19,4	19,4	34,4	30,94
	42	20,6	20,6	20,6	20,6	36,1	34,6
	41	14,7	21,7	14,7	14,7	36	34,07
	40	18,3	21,9	18,3	18,3	35,7	34,02
ср. значение	40	18,25	22,56	18,25	18,25	35,55	33,4075

Активность исследуемых образцов находится значительно ниже допустимого предела.

Выводы

Проведено исследование причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов. Степень дезактивации зависит от типа катализатора, химического состава сырья, объема активного компонента, пористой структуры носителя и других характеристик. Установлено, что снижение активности обусловлено наличием примесей и процессами разрушения структуры диатомита, приводящими к потере поверхности и изменению пористой структуры катализатора. Причиной также является переход низкотемпературных модификаций диатомита в высокотемпературные.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список источников

1. Weckhuysen B. M., Keller D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catal. Today*, 2003, 78(1-4), 25–46. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00323-1.
2. Досумов К., Ергазиева Г. Е. Морфология и активность ванадийсодержащих катализаторов селективного окисления бензола в малеиновый ангидрид. *ЖФХ*, 2012, 86(11), 1897–1899.
3. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.: Химия, 1954, 348 с.
4. Ещенко Л. С. Технология минеральных удобрений, солей и щелочей. М.: БГТУ, 2015, 167 с.
5. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1983, 360 с.
6. Ивакин А. А., Яценко А. П., Глазырин М. П., Красильников В. И. Химия процессов синтеза ванадиевых катализаторов окисления сернистого ангидрида. *ЖПХ*, 1982, 55(2), 344–350.
7. Петровская Г. И., Герке Л. С., Таланова В. Н., Ваткеева Е. Н. в кн. Катализаторы производства серной кислоты, под ред. СО ИК СССР, Новосибирск, 1990, 47.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
9. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов. Учреждение РАН, ИК СО РАН, 2001, 65 с.



10. Institute of Experimental Mineralogy. Russian Academy of Sciences.: Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, 1997. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst> (дата обращения 26.03.2025).
11. Глуховский Н. Г., Воробьева Г. Ф. Влияние сульфатов щелочных металлов на контактные свойства ванадийсодержащего катализатора окисления нафталина. *ЖПХ*, 1981, 61(4), 926-928.
12. Черепков Г. В., Мухленов И. П., Шевяков А. М., Добкина Е. И. Роль алюмосиликагеля и сульфата калия в формировании ванадиевого катализатора. *Кин. и кат*, 1976, 17(1), 204-207.
13. Зайцев М. П., Таланова В. Н., Смирнова И. С. Изменение состава отработанного ванадиевого сернокислотного катализатора по глубине слоя в контактном аппарате. *Ж.хим.пром.*, 1992, 2, 9.
14. Гордина Н. Е. Способы интенсификации физико-химических процессов в технологии производства катализаторов и адсорбентов. И.: АО «Ивановский издательский дом», 2023, 324 с.
15. Неймарк И. Е. Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. К.: Наукова Думка, 1973. 199 с.
16. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х томах. М.: Мир, 1982, 1127 с.

Поступила в редакцию 01.04.2025

Одобрена после рецензирования 14.04.2025

Принята к опубликованию 05.05.2025

*Научная статья*

УДК 66.023.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-73-78

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ СТРУЙНОГО АППАРАТА С ИНВЕРСИЕЙ ФАЗ

В. К. Леонтьев, О. Н. Кораблева

Валерий Константинович Леонтьев, канд. техн. наук, доцент; **Ольга Николаевна Кораблева**, канд. хим. наук, доцент

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д.88; korablevaon@ystu.ru

Ключевые слова: струйный аппарат, интенсификация процесса, инверсия фаз, уравнение Эргана, псевдоожиженный слой

Аннотация. Рассмотрены три режима работы струйного аппарата, имеющего форсунку и эжектор. Предложено рассматривать процесс жидкогазовой инъекции как процесс фильтрации газа через слой взвешенных частиц жидкости при ее опережающем движении. В этом случае процесс будет аналогичен движению газа через псевдоожиженный слой. Перепад давления можно определять по известному уравнению Эргана, пригодному для широкого диапазона значений критерия Рейнольдса. На основе теоретических исследований для режима с инверсией фаз определена глубина, на которой происходит формирование газожидкостного слоя. Для струйного аппарата, который наиболее часто используется в газожидкостных эжекционных реакторах, выполнен расчет длины эжектора, на которой происходит инверсия фаз.

Для цитирования:

Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. Исследование работы струйного аппарата с инверсией фаз // От химии к технологиям шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 73-78. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>

Введение

Струйные аппараты находят все большее применение во многих отраслях промышленности. В химической технологии такие устройства используются для проведения тепло-массообменных процессов, в качестве реакторов при протекании быстрых химических реакций. Одним из наиболее надежных и точных способов оценки эффективности газожидкостных аппаратов считается химический метод, основанный на определении эффективной поверхности контакта фаз, т.е. межфазной поверхности, действительно участвующей в массообменном процессе [1-3]. Этот метод основан на хемосорбции кислорода из воздуха, которая позволяет определить скорость проводимого процесса и «сульфитное число». Малые габариты позволяют обеспечивать металлообережение, высокую удельную производительность без снижения времени, необходимого для завершения процесса окисления [4].



Основная часть

Смесительное устройство для системы газ-жидкость содержит корпус, инжекционную камеру, распылитель жидкости, диспергатор, смеситель, выполненный в виде вертикальной трубы различного поперечного сечения. Аппарат может работать в широком диапазоне изменения параметров рабочих сред, что позволяет регулировать гидродинамику процесса. Важным параметром, характеризующим эффективность работы эжектора, может служить коэффициент полезного действия (КПД), определяемый как отношение энергии переданной потоку газа к затраченной энергии активного потока [5-7]. Принцип работы следующий: жидкость под давлением подается в форсунку, распыляется и засасывает газ, поступающий в эжекционную камеру. Образовавшаяся газожидкостная смесь проходит через эжектор-смеситель. В эжекторе происходит контакт жидкости и газа при развитой поверхности распыленной жидкости [8]. В зависимости от режима работы эжектора, его геометрических параметров и перепада давления на форсунке, в эжекторе может образовываться газожидкостный двухфазный поток с различным соотношением жидкости и газа. Двухфазный поток может быть с дисперсной жидкостью, либо газовой фазой [9-11].

В зависимости от соотношения площадей сечений сопла форсунки и эжектора предложено классифицировать такие струйные аппараты [2] (рис. 1):

1. Если $Sc/S_e < 0,0013$, то в таких струйных аппаратах жидкая фаза всегда сплошная (рис. 1а).
2. Если $0,0013 < Sc/S_e < 0,741$, то в таких струйных аппаратах возможно существование сплошной и газовой и жидкой фазы (рис. 1б), т.е. наблюдается инверсия фаз.
3. Если $Sc/S_e > 0,741$, то в таких струйных аппаратах жидкая фаза всегда дисперсная (рис. 1в).

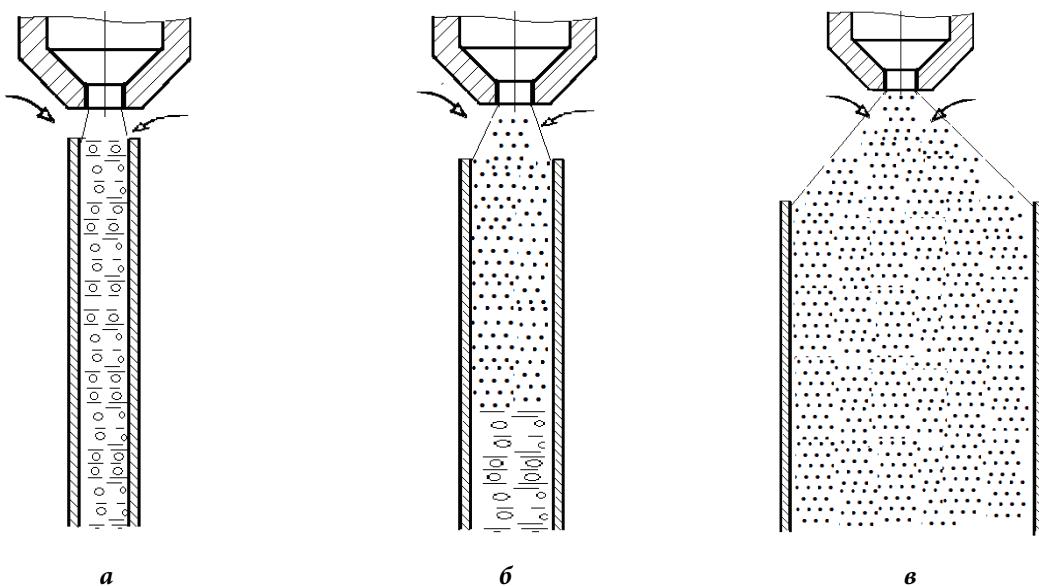


Рис. 1. Классификация струйных аппаратов в зависимости от соотношения площадей сечений сопла форсунки и эжектора



Особый интерес представляет струйный аппарат, в котором происходит инверсия фаз (рис. 1б), что позволяет без изменений конструкционных размеров аппарата **повышать эффективность массообмена** в газожидкостных системах. Это происходит за счёт увеличения коэффициента массоотдачи путем устранения обратного перемешивания и создания на пути контактирующих фаз зон эффективного контакта [12-14].

Также существует мнение, что в момент образования двухфазного потока (эмulsionии) при барботировании и в момент разрушения эмульсии происходит **полный 100%-ный массообмен** между фазами [15].

Целью данной работы является изучение гидродинамики струйного аппарата, имеющего форсунку и проточную часть – эжектор, а конкретно, механизма взаимодействия рабочего (жидкого) и ижектируемого (газового) потоков в эжекторе струйного аппарата.

Предлагается рассматривать процесс жидкогазовой инжекции как процесс фильтрации газа через слой взвешенных частиц жидкости при ее опережающем движении. В этом случае процесс будет аналогичен движению газа через псевдоожженный слой. Перепад давления можно определять по известному уравнению Эргана, пригодному для широкого диапазона значений критерия Рейнольдса.

В начальной части эжектора (рис. 2) выделим элемент высотой dz .

В таком аппарате можно выделить четыре зоны:

- зона свободного факела;
- зона стесненного движения двухфазного потока с дисперсной жидкой фазой;
- зона формирования газожидкостной эмульсии;
- зона движения двухфазного потока с дисперсной газовой фазой.

Сила, приводящая в движение жидкие частицы, равна геометрической сумме сил, действующих на частицы в выделенном объеме.

$$F = G + F_{ap} - F_c \quad dF = dG + dF_{ap} - dF_c, \quad (1)$$

где dG – сила тяжести частиц;

dF_{ap} – сила Архимеда;

dF_c – сила сопротивления.

$$dG = dm_k \cdot g = \rho_k \cdot dV \cdot g,$$

где ρ_k – плотность жидкой фазы кг/м³;

$$dF_{ap} = dm_r \cdot g = \rho_r \cdot dV \cdot g,$$

где ρ_r – плотность газовой фазы кг/м³;

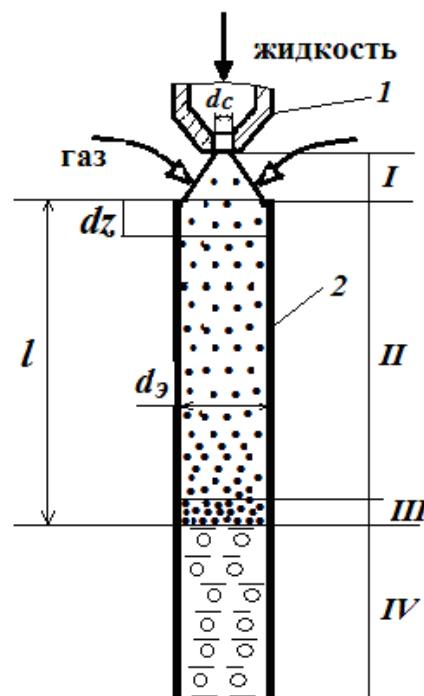


Рис. 2. Схема струйного аппарата с форсункой и эжектором: 1 – форсунка; 2 – эжектор.



$$dG - dF_{ap} = (\rho_{ж} - \rho_r) \cdot dV \cdot g = \frac{(\rho_{ж} - \rho_r) dm_{ж}}{\rho_{ж} g}.$$

Уравнение движения:

$$\begin{aligned} \frac{dm_{ж} dV}{d\tau} &= \frac{(\rho_{ж} - \rho_r) dm_{ж}}{\rho_{ж} g} - dF_c, \\ dF_c &= \left[150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_r (v_{ж} - v_r)}{d_k^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_r (v_{ж} - v_r)^2}{d_x} \right] S_{эж} \cdot d_z, \end{aligned} \quad (2)$$

где ε – порозность среды;

μ_r – вязкость газа, Па·с;

$S_{эж}$ – площадь эжектора, м².

Упрощаем уравнение, пренебрегаем членами: $\frac{(\rho_{ж}-\rho_r)dm_{ж}}{\rho_{ж}g}$ и $150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_r (v_{ж} - v_r)}{d_k^2}$ ввиду их малости и полагая, что $v_r = 0$, получаем:

$$\rho_{ж} V_{ж} \cdot dV_{ж} = -1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_r}{d_x} S_{эж} \cdot v_{ж}^2 \cdot d_z. \quad (3)$$

Так как $\varepsilon = 1 - \frac{V_{ж}}{S_{эж} \cdot v_{ж}}$, то в уравнении (3) можно произвести замену переменных:

$$v_{ж} = \frac{S_c}{S_{эж}} \cdot \frac{v_{ж0}}{1-\varepsilon},$$

$$v_{ж} = \frac{S_c}{S_{эж}} \cdot v_{ж0} \frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$

Тогда переменные в уравнении (3) легко разлагаются, и можно записать:

$$d_z = -\frac{\rho_{ж}}{\rho_r} \cdot \frac{d_k}{1,75} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} d\varepsilon.$$

Для того, чтобы жидкость успела затормозиться от ε_0 до ε_{kp} , длина эжектора должна быть больше некоторого значения, определяемого по уравнению:

$$l \geq \frac{\rho_{ж}}{\rho_r} \cdot \frac{d_k}{1,75} \int_{\varepsilon_{kp}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} d\varepsilon.$$

Интеграл

$$\begin{aligned} \int_{\varepsilon_{kp}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} d\varepsilon &= \int_{\varepsilon_{kp}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{-\varepsilon+1} d\varepsilon = \\ &= \left(-\frac{\varepsilon^3}{3} - \frac{\varepsilon^2}{2} - \varepsilon \right) - \ln(\varepsilon - 1) - \frac{\varepsilon_0^3}{3} - \frac{\varepsilon_0^2}{2} - \varepsilon_0 - \ln(\varepsilon_0 - 1) + \frac{\varepsilon_{kp}^3}{3} - \frac{\varepsilon_{kp}^2}{2} - \varepsilon_{kp} - \ln(\varepsilon_{kp} - 1) = \\ &= \frac{\varepsilon_{kp}^3 - \varepsilon_0^3}{3} + \frac{\varepsilon_{kp}^2 - \varepsilon_0^2}{3} + (\varepsilon_{kp} - \varepsilon_0) + \ln \frac{\varepsilon_{kp} - 1}{\varepsilon_0 - 1}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$l \geq \frac{\rho_{ж}}{\rho_r} \cdot \frac{d_k}{1,75} \left[\frac{\varepsilon_{kp}^3 - \varepsilon_0^3}{3} + \frac{\varepsilon_{kp}^2 - \varepsilon_0^2}{3} + (\varepsilon_{kp} - \varepsilon_0) + \ln \frac{\varepsilon_{kp} - 1}{\varepsilon_0 - 1} \right].$$

Выполним расчет для струйного аппарата, который наиболее часто используется в газожидкостных эжекционных реакторах с диаметрами сопла и эжектора $d_c = 12$ мм и $d_{э} = 25$ мм соответственно.



Тогда начальная порозность составит:

$$\varepsilon_0 = \left(1 - \frac{S_c}{S_{\text{ж}}}\right) = \left(1 - \frac{12^2}{25^2}\right) = 0,77.$$

Критическая порозность определяется в зависимости от упаковки капель в зоне формирования газожидкостной эмульсии [10]:

1. для плотной упаковки $\varepsilon = 0,259$;
2. для неплотной упаковки $\varepsilon = 0,476$;
3. для сыпучих материалов принимается средняя порозность $\varepsilon = 0,4$.

Диаметр капли d_k определяется в зависимости от критерия Рейнольдса $Re = \frac{\nu_{\text{ж}} \cdot d_c \cdot \rho_{\text{ж}}}{\mu_{\text{ж}}}$, где $\nu_{\text{ж}}$ – скорость жидкости, вытекающей из сопла, которая рассчитывается по выражению:

$$\nu_{\text{ж}} = \varphi_c \sqrt{\frac{2 \cdot p_{\Phi}}{\rho_{\text{ж}}}},$$

где φ_c – коэффициент скорости, ($\varphi_c = 0,95 \dots 0,97$), p_{Φ} – давление на форсунке, Па; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м³.

При $2280 < Re < 18280$ диаметр капли можно определить из выражения $\frac{d_k}{d_c} = \frac{18,3}{Re^{0,59}}$, при $Re > 20000$ увеличение скорости истечения и уменьшение вязкости жидкости практически не приводят к улучшению качества распыливания, и отношение $\left(\frac{d_k}{d_c}\right)$ в этом случае может быть принято равным $\sim 0,06$ [4].

При давлениях на форсунке более 0,1 Мпа и значении скорости $\nu_{\text{ж}}$ более 13 м/с $Re > 150000$, поэтому используем выражение $\left(\frac{d_k}{d_c}\right) = 0,06$. Тогда диаметр капель составит $d_k = 0,00072$ м.

С учетом величины критической порозности капель значение интеграла будет:

$$1) \quad \int_{\varepsilon_{\text{кр}}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = \frac{0,259^3 - 0,77^3}{3} + \frac{0,259^2 - 0,77^2}{2} + (0,259 - 0,77) + \ln\left(\frac{0,259 - 1}{0,77 - 1}\right) = 0,250.$$

$$2) \quad \int_{\varepsilon_{\text{кр}}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = \frac{0,476^3 - 0,77^3}{3} + \frac{0,476^2 - 0,77^2}{2} + (0,476 - 0,77) + \ln\left(\frac{0,476 - 1}{0,77 - 1}\right) = 0,234.$$

$$3) \quad \int_{\varepsilon_{\text{кр}}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = \frac{0,400^3 - 0,77^3}{3} + \frac{0,400^2 - 0,77^2}{2} + (0,400 - 0,77) + \ln\left(\frac{0,400 - 1}{0,77 - 1}\right) = 0,242.$$

Длина Эжектора соответственно составит:

$$1) \quad l_1 \geq 0,32 \cdot 0,250 = 0,080 \text{ м.}$$

$$2) \quad l_2 \geq 0,32 \cdot 0,234 = 0,075 \text{ м.}$$

$$3) \quad l_3 \geq 0,32 \cdot 0,242 = 0,0774 \text{ м.}$$



Таким образом, результаты расчета говорят о том, что, независимо от значений критической порозности капель, во всех расчетах глубина эжектора, на которой происходит инверсия фаз, практически одинакова.

Выводы

Полученные результаты можно применять при расчетах тепло-массообмена как в струйных аппаратах, так и в газожидкостных реакторах, где используются струйные аппараты такого типа.

Список источников

1. Леонтьев В.К., Барашева М.А. Расчет газожидкостного эжекционного аппарата для проведения процесса абсорбции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2012, 55(12), 98-100.
2. Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Юровская М.А. Оценка эффективности газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2016, 59(12), 107-112. DOI: 10.6060/tccct.20165912.5420.
3. Leontiev V.K., Korabileva O.N. Development of gas-liquid ejection apparatus construction designs. *Chem. Pet. Eng.*, 2016, 52(3), 160-163. DOI: 10.1007/s10556-016-0167-8.
4. Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. О поверхности контакта фаз в газожидкостном эжекционном аппарате. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2014, 57(8), 84-86.
5. Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Гирба Е.А. Использование газожидкостных аппаратов в промышленности. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2021, 2(2), 76-80. DOI: 10.52957/27821900_2021_02_76.
6. Леонтьев В.К., Гирба Е.А., Леонтьев А.В., Рябков И.А. Исследование массообмена в газожидкостном эжекционном аппарате. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2009, 52(9), 133-134.
7. Leontiev V.K., Korabileva O.N. Experimental determination of the aeration energy and gas content of the medium in a gas-liquid ejection apparatus. *Chem. Pet. Eng.*, 2021, 57(7), 551-554. DOI: 10.1007/s10556-021-00974-1.
8. Леонтьев В.К., Будников К.Н., Поткин И.А., Кочеткова Е.Б. Оценка эффективности газожидкостного эжекционного аппарата с различным диаметром эжектора. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(1), 58-64. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (дата обращения: 14.05.2025).
9. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкости. М.: Химия, 1984, 256 с.
10. Соколов Е.Я., Зингер Н.М. Струйные аппараты под ред. Т.И. Мушинска. Москва: Энергоатом, 1989, 352 с. URL: <https://dwg.ru/dnl/10437?ysclid=mapjvgdh4c516632659> (дата обращения: 14.05.2025).
11. Гущин Ю.И., Галицкий И.В., Басаргин Б.Н. К вопросу о классификации струйных аппаратов для систем жидкость – газ. Массообменные и теплообменные процессы химической технологии в сб. научных трудов Ярославск. политехн. ин-та, 1975, 32-38.
12. Леонтьев В.К. Межфазная поверхность, структура потока и методика расчета аппаратов с эжекционным диспергированием газа: дис. канд. техн. наук. Ярославль, 1984, 186 с.
13. Луканин А.В. Инженерная экология: процессы и аппараты очистки газовоздушных выбросов, учебное пособие. М.: Инфра-М., 523 с.
14. Гущин Ю.И., Галицкий И.В., Басаргин Б.Н. Коэффициент полезного действия струйного аппарата. *Массообменные и теплообменные процессы химической технологии*, 1975, 20-25.
15. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии, в двух книгах. М.: Химия, 1981, 812 с.

Поступила в редакцию 07.05.2025

Одобрена после рецензирования 21.05.2025

Принята к опубликованию 02.06.2025



Научная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-79-87

СВОЙСТВА ПЕКОВ ИЗ СМОЛ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; **Андрей Павлович Никитин**, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», 650991, Россия, Кемерово, Советский проспект, д. 18, *kovalevihm@yandex.ru*

Ключевые слова:
дистилляция,
толуол,
экстрагирование,
фракционный
состав, фенолы

Аннотация. В работе приведен сравнительный анализ полученных ранее пеков из смолы полукоксования углей средней степени метаморфизма. Приведено описание методик по выделению смол полукоксования в различных средах. Получены данные по температуре плавления пеков. Сравниваются результаты значений температур плавления пеков в зависимости как от марки исходного угля, так и от технологии извлечения смолы из углей. Получен пек путем экстрагирования смолы угля марки Ж, полученной в инертной среде. Проведены эксперименты по карбонизации пека из смолы полукоксования и электродного пека категории Б.

Для цитирования:

Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Свойства пеков из смолы полукоксования // От химии к технологиям шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 79-87. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>

Введение

Каменноугольный пек получается разделением каменноугольной смолы на фракции: легкая фракция ($T < 170^{\circ}\text{C}$); фенольная фракция ($T = 170\text{-}210^{\circ}\text{C}$); нафталиновая фракция ($T = 210\text{-}230^{\circ}\text{C}$); поглотительная фракция ($T = 230\text{-}270^{\circ}\text{C}$); антраценовая фракция ($270\text{-}360^{\circ}\text{C}$); каменноугольный пек ($T < 360^{\circ}\text{C}$). Особый интерес представляет получение пека из смолы полукоксования (СПК). Установлены перспективы применения пеков из СПК:

1. Материалы в дорожном строительстве [1].
2. Среднетемпературные пеки как связующее в получении электродных материалов [2].
3. Связующее для анодной массы [3].
4. Связующий наполнитель для шихты коксования [4].

Расширенные возможности и перспективы применения пеков из СПК, а также усовершенствование технологии их получения определяют актуальность данной работы. Полученные экспериментальные данные могут внести большой вклад в усовершенствование переработки побочного продукта полукоксования. В данной работе для полученных ранее пеков будет измерена температура плавления и сравнены



значения измеренных температур плавления с температурами размягчения. Впервые методом экстрагирования будет получен пек из смолы низкотемпературного пиролиза в инертной среде угля марки Ж, определена температура размягчения и температура плавления, а также проведен технический анализ пека. Впервые будет проведен сравнительный анализ пеков: полученного в данной работе методом экстрагирования, и выделенного ранее методом дистилляции. Также методом низкотемпературной карбонизации ($T = 550^{\circ}\text{C}$) пека из смолы полукоксования и промышленного электродного пека. Все вышеперечисленное является уникальным, что и определяет новизну данной работы.

Экспериментальная часть

1. Обзор методик получения различных пеков из СПК. В данном разделе приведены результаты работ прошлых лет по получению пеков из СПК. Приведены результаты работ по переработке СПК из различного сырья (каменные угли, бурые угли, сланцы, торф). Также приведены результаты по получению пеков из СПК с помощью различных технологий выделения.

Рассмотрим технологии получения пеков из СПК каменных углей. В работе [5] методом полукоксования при $T = 500\text{-}550^{\circ}\text{C}$ получали полукоксы и в данном температурном интервале отбирали СПК. Отобранную СПК дистиллировали до $T = 320^{\circ}\text{C}$, были получены пеки с $T_p = 59^{\circ}\text{C}$ и 71°C , содержание водорода в пеках 7,55-7,44%, содержание углерода увеличивалось от 79,8 до 82,8% с увеличением T_p , содержание кислорода ~8% [5]. В работе [6] каменноугольную СПК разгоняли до 360°C , выход пека – 50%, содержание фенолов в пеке – 11,3% (в пересчете на СПК – 5,6%). В работе [7] при дистилляции каменноугольной СПК получали пек с выходом 78,6%. Промышленную СПК подвергали дистилляции в кубе до $T = 390^{\circ}\text{C}$, получали пек с $T_p = 56^{\circ}\text{C}$, выход пека – 47%, при увеличении конечной температуры до $T = 405^{\circ}\text{C}$ получали пек с $T_p = 65^{\circ}\text{C}$ [8]. В работе [2] пек с $T_p = 75^{\circ}\text{C}$ (выход пека 30%) получали из СПК угля марки Д методом термоокисления (ТО) при $T = 230\text{-}348^{\circ}\text{C}$ (длительность 30 мин, скорость расхода воздуха 63 л/ч), определен фракционный состав полученного пека (содержание нерастворимой в толуоле фракции $\alpha = 20\%$, содержание нерастворимой в хинолине фракции $\alpha_1 = 1,9\%$), коксовый остаток равен 30,2%, зольность 0,04%. В работе [9] методом ТО ($T = 265\text{-}370^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин, расход воздуха 40 л/кг) промышленной СПК получали пек с $T_p = 138^{\circ}\text{C}$. В работе [4] каменноугольную СПК подвергли вакуумной дистилляции до $T = 400\text{-}410^{\circ}\text{C}$ при остаточном давлении 2-3 кПа, был получен пек с $T_p = 159^{\circ}\text{C}$, выход пека 50%. Из результатов приведенных исследований [2,4,5,8] можно прийти к выводу, что при дистилляции каменноугольной СПК до 360°C можно получить мягкие пеки. Электродные пеки, пеки-связующие и высокотемпературные пеки получают методом ТО или увеличением температуры дистилляции СПК выше 400°C . Из анализа работ [2,4,6-8] можно сказать, что выход пека из каменноугольной СПК менялся в интервале 30-78%.

Также в качестве сырья для получения пека используется СПК бурого угля (уголь марки Б). В работе [10] рассматривается полукоксование бурого угля Лельчицкого углепроявления. Выход СПК при полукоксации ($T = 550^{\circ}\text{C}$) менялся в



интервале 3,4-23% [10]. При дистилляции СПК бурого угля выходы пека составляли величины 13,07%, 18,20% и 37,59% [10]. В работе [11] СПК бурого угля дистиллировали до 350 °C, выход пека – 45,25%. В работе [12] от первичной буроугольной смолы отгоняли фракции до 250 °C, оставшуюся часть (70% всей смолы) подвергали ТО в течение 8 часов при температуре T = 200 °C в присутствии катализатора в виде железных солей органической кислоты (0,1% по массе на исходную смолу), в итоге был получен высокотемпературный пек. В работе [13] СПК бурого угля дистиллировали до 350 °C, получили пек с выходом летучих веществ 83,6%, зольностью 0,24%, фракционный состав пека: $\alpha = 12,6\%$, $\beta = 71,3\%$, $\gamma = 16,1\%$. Из описываемых выше экспериментов можно сказать, что методом дистилляции СПК бурых углей до 360 °C получают в основном мягкие пеки, для получения высокотемпературного пека используется метод термоокисления.

Особый интерес для применения в качестве сырья в получении пеков представляет сланцевая СПК. В работе [3] получали пеки-связующие и электродные пеки путем дистилляции с изотермической выдержкой при 380 °C. В работе [14] сланцевую СПК получали из горючего сланца при T = 560 °C, далее СПК дистиллировали до 410 °C, выход пека 29,3%, значение $T_p = 55,5$ °C, содержание α_1 -фракции ~ 0,61%, выход летучих веществ 83,7%. В работе [15] методом дистилляции до 360 °C сланцевой СПК получали пек, выход которого 59%.

При дистилляции до 340 °C СПК торфа, полученную путем пиролиза при 600 °C, получали пек с выходом 18-24%, содержанием фенолов 6% [16]. В работе [17] при дистилляции торфяной СПК показано: выход легкой фракции до 170 °C – 5,3%; выход фракции при T = 170-200 °C – 11,2%; выход фракции при T = 200-230 °C – 12,1%, максимальный выход узкой фракции 26,7% наблюдался при T = 230-270 °C, выход пека 24,3%. В работе [18] установлено, что при дистилляции СПК торфа 4,8% фенолов оставалось в пеке.

В описанных выше работах получение СПК как сырья для производства пеков происходит в основном в восстановительной среде (среда собственных газов). Особый интерес представляет получение пеков из СПК как жидкого продукта пиролиза в инертной среде, а также сравнение характеристик пеков в зависимости от среды получения исходного сырья.

2. Получение пека из СПК как жидкого продукта пиролиза углей в инертной и восстановительной среде [19, 20].

В данном разделе показаны установки, которые применялись для получения полукоксов и СПК углей. Также представлена методика выделения пека из СПК углей. Представленные методики получения СПК были нами отработаны и апробированы ранее в работах [19-20]. В данной работе приводится их краткое описание.

2.1 *Методики выделения СПК из углей.* Для выделения СПК из углей в инертной среде использовалась установка, представленная на рис. 1. Для выделения СПК в восстановительной среде использовалась установка, представленная на рис. 2.

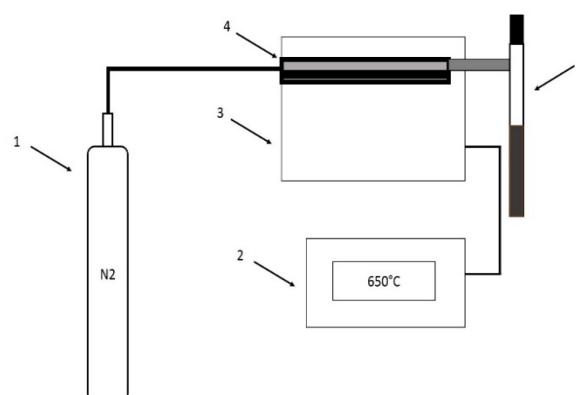


Рис. 1 Установка для полуококсования в инертной среде. 1 – баллон с газом; 2 – блок управления; 3 – корпус аппарата определения спекаемости по Грей-Кингу; 4 – кварцевая реторт; 5 – сборник смолы [19].

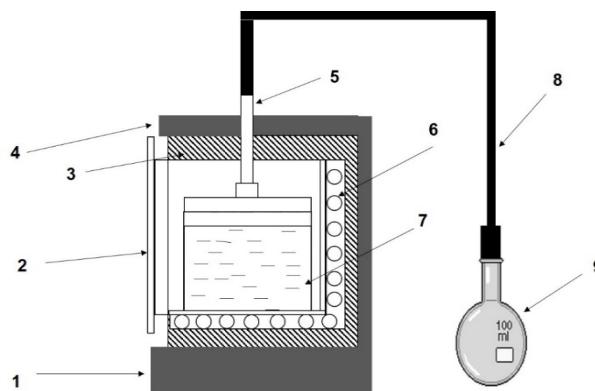


Рис. 2 Установка для полуококсования в восстановительной среде (вид сбоку). 1 – основание печи со встроенной системой управления; 2 – дверца печи; 3 – теплоизолирующий материал; 4 – корпус муфельной печи; 5 – газоотводящая труба печи; 6 – электронагревательная система печи; 7 – ящик для коксования с углем закрытый крышкой с круглым отверстием; 8 – тракт для транспортировки парогазовых продуктов; 9 – сборник смолы в виде колбы [20].

Установка для получения СПК (рис. 1) в инертной среде состояла из газового баллона (1) и аппарата определения спекаемости по Грей-Кингу. Процесс пиролиза проходил в аппарате спекаемости, а инертная среда создавалась путем подачи азота в аппарат во время пиролиза. Газовый баллон с помощью силиконового шланга присоединялся к кварцевой реторте с помещенным в нее углем (4). Блок управления был соединен с электронагревательной системой, встроенной в корпус аппарата (3). Задавалась температура пиролиза $T = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, жидкие продукты полуококсования улавливались с помощью сборника в виде стеклянной пробирки (5).

Установка для получения СПК (рис. 2) в восстановительной среде состоит из муфельной печи ЭПЛК-2 для полуококсования угля (4) и системы отбора СПК, состоящей из газоотводящей трубы, встроенной в муфельную печь (5), тракта в виде силиконового шланга для транспортировки продуктов из газовой фазы (8) и сборника в виде стеклянной колбы (9) для жидкого продукта.

2.2 Методика выделения пека из СПК. Для выделения пека в основном применялась принципиальная схема выделения пека методом дистилляции смолы, представленная на рис. 3.

Выделение пека происходит путем нагревания смолы с отделением её фракций в виде газов, охлаждением их в холодильнике (4) до жидкого состояния и улавливанием в сборнике (5) [21].

В работах [19, 21-22] выделение пека из СПК путем разделения ее на фракции осуществлялось нами на аппарате АРН-Лаб-03 (рис. 4). Установка по выделению пека из СПК состояла из блока управления, включающего кнопки регулировки нагрева и ручку регулирования положения колбы, встроенного колбонагревателя (3) и холодильника (7), в который поступала вода через встроенную трубу.

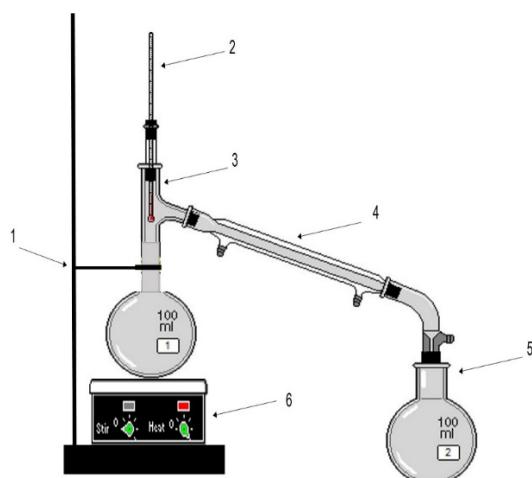


Рис. 3. Принципиальная схема выделения пека методом дистилляции смолы [20]. 1 – штатив; 2 – термометр; 3 – колба со смолой; 4 – холодильник; 5 – сборник дистиллятов; 6 – колбонагреватель.

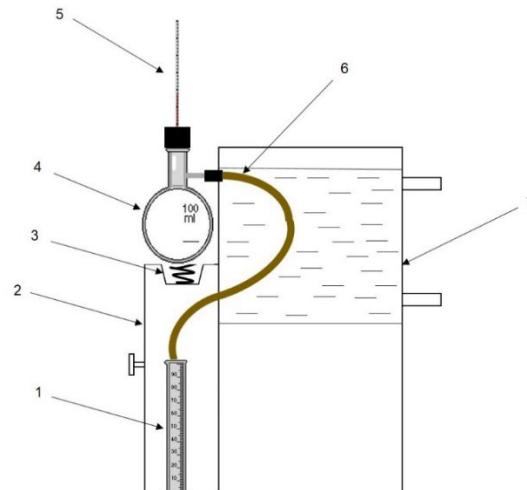


Рис. 4. Схема установки по разгонке СПК на фракции с помощью аппарата АРН-ЛАБ 03 (вид сбоку) [20]. 1 – приёмник; 2 – блок управления; 3 – встроенный колбонагреватель; 4 – колба Вюрца; 5 – термометр с фиксирующей пробкой; 6 – кран для вывода дистиллятов; 7 – холодильник.

В таблице 1 представлены результаты по разделению СПК, полученных в инертной среде из углей марок Ж и ГЖ, на фракции [19,21].

Таблица 1. Выходы фракций СПК углей марок Ж и ГЖ [19,21]

T, °C	Выход фракций смолы угля Ж, %	Выход фракций смолы угля ГЖ, %
30 – 99	31,0	13,1
99 – 130	24,4	51,0
130 – 360	33,3	16,2
> 360	11,3	19,7
Потери + газы	—	1,1

Для СПК углей марок ГЖ и Ж появление первой капли наступало при $T = 86^{\circ}\text{C}$. Из таблицы 1 видно, что наибольший выход пека наблюдался для СПК угля марки ГЖ. Из таблицы 1 можно сделать следующие заключения:

1. Наибольший выход фракций (60-70%) для данных смол соответствует легкой фракции каменноугольной смолы [19,21].

2. Для смолы угля марки Ж установлено, что 31% ее содержания выходил до температуры 99°C [19,21].

Данные факты определяют перспективы выделения пеков из данных СПК методом экстрагирования с помощью растворителей. Например, в работе [23] определены перспективы выделения пека из СПК методом экстрагирования с помощью толуола. В нашей работе [20] процесс экстрагирования пеков проходил также с помощью установки на базе аппарата АРН Лаб 03 (рис. 4), где в колбу Вюрца заливалась СПК вместе с толуолом, и процесс выхода дистиллятов происходил до температуры кипения толуола (110°C).

В таблице 2 представлены результаты по выделению ранее в работе [20] пеков из СПК, полученных в восстановительной среде из углей марок ГЖ и К.

**Таблица 2.** Выход пеков, выделенных из СПК методом экстрагирования с помощью толуола [20]

№	Название	Выход пека из СПК, %
1	СПК ГЖ + толуол (40/80)	20,2
2	СПК ГЖ + толуол (40/100)	12,0
3	СПК К + толуол (40/12)	5,0

Из таблицы 2 видно, что для СПК ГЖ при увеличении объема растворителя уменьшался выход пека, а для СПК К выход пека составлял 5% [20].

В данной работе приведены результаты определения времени экстрагирования пеков (из смол, полученных в восстановительной среде в работе [20]). В таблице 3 представлена величина длительности нагрева СПК от комнатной температуры до полного выхода фракций (t) при 110 °C и длительности τ от появления первой капли до полного выхода фракций при 110 °C, и Δt – величина прогревания смолы до процесса экстрагирования ($\Delta t = t - \tau$).

Таблица 3. Длительности нагрева СПК и экстрагирования.

№	Название	t , мин	τ , мин	Δt , мин
1	СПК ГЖ + толуол (40/80)	180	90	90
2	СПК ГЖ + толуол (40/100)	170	90	80
3	СПК К + толуол (40/12)	165	80	85

Из таблицы 3 видно, что при любом соотношении СПК/толуол время прогревания смолы (Δt) до появления первой капли менялось 80-90 мин, при увеличении объема толуола для СПК ГЖ значение Δt уменьшалось с 90 до 80 мин, для СПК К – составляло 85 мин. Длительность экстрагирования τ не менялась ($\tau = 90$ мин) с увеличением объема толуола для СПК ГЖ.

3. Характеристики пеков, выделенных из СПК. В данном разделе представлены данные и характеристики полученных нами ранее пеков из СПК. В данной работе для пеков определяли температуру плавления $T_{пл}$. Процесс определения $T_{пл}$ происходил следующим образом: с разных участков поверхности полученного пека отделяли участки пеков. Отделенные участки нагревали, процесс плавления контролировали с помощью микроскопа. Температура начала плавления определялась вторичным прибором, связанным с нагревательным элементом термопарой. За плавление принимался переход пека в жидкое состояние. Также для готового пека из СПК ГЖ (смола + толуол (40/80)) проводился эксперимент по низкотемпературной карбонизации путем нагрева до 550 °C и выдержке в течение 1 часа. Карбонизация проводилась в муфельной печи, образцы пеков помещали в керамические чашки и закрывали металлической крышкой. Определяли выход карбонизата K_{550} как процентное отношение массы пека к массе полученного карбонизата. Для карбонизата определяли выход летучих веществ $V^{(daf)}$ по ГОСТ Р 55660-2013.

3.1 Состав и свойства пеков из СПК полученных в инертной среде. В таблице 4 представлены характеристики пека из СПК Ж.

**Таблица 4.** Характеристики пека, полученного из СПК Ж [19].

Название	T_p , °C	γ , %	β , %	α , %	α_2 , %	α_1 , %	X, %	Зольность, %
Пек (СПК Ж)	51	30,4	65,5	4,1	3,6	0,5	57,5	0,17

Температура плавления $T_{пл}$, при которой пек переходил в жидкое состояние, для пека из СПК Ж составляла величину 55 °C. Для пека из СПК ГЖ начало плавления для различных участков пеков происходило при $T_{пл} \approx 68$ °C и $T_{пл} \approx 210$ °C, что может говорить о неоднородности получаемого продукта.

В данной работе методом экстрагирования из СПК Ж с помощью толуола (при соотношении пек/толуол = 1/1, до температуры кипения толуола 110 °C) получен пек с $T_p = 56$ °C, выход пека – 10%, выход летучих веществ 79,4%, зольность – 0,98%. Для данного пека $T_{пл}$ для разных участков менялась от 62 до 81 °C.

3.2 Состав и свойства пеков из СПК, полученных в восстановительной среде.

В таблице 5 представлен фракционный состав экстрагированных пеков из СПК, полученных в восстановительной среде из углей ГЖ и К в работе [20].

Таблица 5. Фракционный состав пеков, выделенных из СПК марок углей ГЖ и К [20].

№	Название	T_p , °C	γ , %	β , %	α , %	α_1 , %	X, %	Зольность, %
1	Пек (СПК ГЖ)	36	33,8	44,7	11,5	0,5	72,6	0,04
2	Пек (СПК К)	46	-	-	13,4	0,3	67,5	0,07

Из таблицы 5 видно, что пеки из СПК, полученные в восстановительной среде, по своей T_p – мягкие. Также пеки по своему фракционному составу имеют низкое содержание α и α_1 -фракций по сравнению с промышленными пеками согласно [20]. Для пека (СПК ГЖ) $T_{пл} \approx 49$ °C, а для пека (СПК К) $T_{пл} \approx 48$ °C.

3.3 Низкотемпературная карбонизация пеков. В данном разделе проведен эксперимент по низкотемпературной карбонизации пека, полученного из СПК ГЖ (данные пека представленные в таблице 4), и промышленного электродного пека категории Б ($\alpha = 25,8\%$, $\alpha_1 = 4,5\%$). Описание характеристик данного пека произведено в работе [20]. Карбонизация проводилась путем нагрева со скоростью 7,5 °C/мин и выдержкой в течение 1 часа. Данные карбонизатов представлены в таблице 6.

Таблица 6. Выход пековых карбонизатов и данные технического анализа.

№	Название	K_{550} , %	$V^{(daf)}$, %
1	K(СПК)	34,4	50,0
2	K(Б)	59,1	10,0

Из таблицы 6 видно, что выход K(СПК) ниже, чем для K(Б). Также выход летучих веществ карбонизата K(СПК) имел значение 50%.

Обсуждение и заключение

Пек, полученный путем дистилляции СПК как жидкого продукта пиролиза угля марки Ж в инертной среде, имел температуру размягчения $T_p = 51$ °C, что выше значений для пеков, полученных путем экстрагирования из СПК как продукта пиролиза углей ГЖ и К в восстановительной среде. Пек, полученный путем дистилляции СПК как продукта пиролиза угля марки ГЖ в инертной среде, имел довольно большие различия в



температуре плавления для разных участков, что характеризует данный продукт как неоднородный. Данный факт может быть связан с тем, что для данной смолы, предположительно, требовалось снижение конечной температуры дистилляции. Так при $T > 300^{\circ}\text{C}$ продолжался выход дистиллятов, и вместе с дистиллятами мог произойти выход легких продуктов пека (γ и β -фракций), что и приводило к получению неоднородного продукта.

Выход карбонизата K_{550} из электродного пека Б был выше, чем у пека, полученного из СПК. Данный факт может быть связан с тем, что в пеке Б содержание α_1 было выше, чем в пеке из СПК. Содержание α_1 -фракции в пеке способствует увеличению выхода карбонизата, как было показано в работах [25-26]. Также пеки, полученные из СПК путем ее дистилляции, имели низкие значения α и α_1 -фракций по сравнению с пеками, полученными путем дистилляции промышленной каменноугольной смолы в работе [26].

Экстрагированный и полученный путем дистилляции в данной работе пеки из СПК Ж (смола получена в инертной среде) были мягкими. У экстрагированного пека выход летучих веществ X был больше, чем для пека, полученного путем дистилляции. Также зольность была выше для экстрагированного пека по сравнению с пеком, полученным путем дистилляции. Значения $T_{\text{пл}}$ были больше значений T_p для всех пеков. Также пеки, полученные экстрагированием из СПК как жидкого продукта полукоксования углей ГЖ и К в восстановительной среде, были выше по значению α -фракций и ниже по зольности по сравнению с пеком, полученным путем дистилляции из СПК как жидкого продукта полукоксования угля Ж в инертной среде.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № 121031500512-7.

Список источников

1. Пактер М.К., Братчун В.И., Беспалов В.Л., Рыбалко И.Ф., Демешкин В.П., Коннов В.С., Стукалов А.А. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. II. Смолы полукоксования. *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*, 2011, 1(87), 26-39.
2. Барнаков Ч.Н., Вершинин С.Н., Хохлова Г.П., Самаров А.В. Влияние таллового масла и ультразвуковой обработки на получение пека из смолы полукоксования или антраценовой фракции. *Кокс и химия*, 2015, 10, 33-37.
3. Чалик С.М., Свердин В.А., Шмагин А.Г., Ласукова Л.П., Денисенко В.И. Исследование сланцевых пеков в качестве связующего для производства анодной массы. *Химия твердого топлива*, 1977, 2, 84-93.
4. Вихорев А.А., Кротова В.Н., Рохина Е.Ф. Рациональное использование пека из смолы полукоксования. *Кокс и химия*, 1990, 10, 32-33.
5. Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Каримова А.Б. Расчет структурно-химических показателей для каменноугольной смолы. *Вестник КарГУ, Сер. Хим.*, 2010, 2(58), 148-153.
6. Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Халикова З.С., Тукенов Н. Изучение смолы полукоксования ОАО Сары-Арка Спецкокс. *Вестник КарГУ, Сер. Хим.*, 2010, 2(58), 153-157.
7. Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Maloletnev A.C., Kairbekov A.Zh., Abdukarimova A.B. Analysis of coal-tarresin fraction of Shbarkol location. *Chem. J. Kaz.*, 2018, 3, 126-132.



8. Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Гурьев Н.Н., Крак М.И., Лазарев Д.Г., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А. Пат. РФ № 2601766, 2016, бюл. № 31.
9. Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Крак М.И., Лазарев Д.Г., Барнаков Ч.Н., Самаров А.В., Вершинин С.Н., Хохлова Г.П., Козлов А.П., Исмагилов З.Р. Пат. РФ № 2586135, 2016, бюл. № 16.
10. Фалиушин П.Л., Грушова Е.И., Дударчик В.М., Крайко В.М., Шрабок А.О. Состав смолы термохимического разложения бурых углей Лельчицкого углепроявления. *Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология*, 2011, 114-118.
11. Лукьянов Н.В., Сыроежко А.М., Ицкович В.А., Лаврова А.С., Страхов В.М., Славошенская Н.В. Закономерности полукоксования бурых углей Канско-Ачинского бассейна в реакторе с твердым теплоносителем и направления использования дистиллятных фракций смолы. *Кокс и химия*, 2017, 4, 11-21.
12. Иванов К.И., Королев Е.С., Панфилова Ю.Г., Сысков К.И., Царев В.Я. АС. СССР № 888785/23-4, 1965, бюл. № 3.
13. Лукьянов Н.В., Сыроежко А.М., Лаврова А.С., Страхов В. М., Славошенская Н.В. Буроугольный пек - продукт термообработки высококипящих фракций смолы полукоксования бурых углей Канско-Ачинского бассейна в реакторе с твердым теплоносителем и направления использования полукокса. *Кокс и химия*, 2017, 6, 19-24.
14. Лапидус А.Л., Бейлина Н. Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г. Исследование пека и кокса, полученных из смолы полукоксования высокосернистых горючих сланцев волжского бассейна. *Химия твердого топлива*, 2020, 1, 26-29. DOI: 10.31857/S0023117720010041.
15. Мусина Г.Н., Алибекова Ш.О. Переработка каменноугольной смолы и гидрогенизация угля. *Форум молодых ученых*, 2018, 6/2(22), 798-804.
16. Страмковская К.К., Рубанов А.Т., Ли Ю. Исследования торфяной смолы. *Известия ТПИ*, 1971, 175, 123-128.
17. Страмковская К.К., Усенко Л.Л., Пономарева Л.А. Исследования смолы, полученной при доменной плавке торфяных топливно-плавильных материалов. *Известия ТПИ*, 1974, 198, 41-43.
18. Страмковская К.К., Пономарева Л.А., Глухова Л.Ф. Исследования смолы полукоксования торфянных топливно плавильных материалов. *Известия ТПИ*, 1974, 198, 44-47.
19. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Получение пека из смолы полукоксования. *Химия, физика и механика материалов*, 2024, 3, 61-70.
20. Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Никитин А.П. Получение пеков из смол полукоксования углей и исследование их состава. *Кокс и химия*, 2024, 11, 51-56. DOI: 10.52351/00232815_2024_11_51.
21. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Отработка методики выделения пека из смолы полукоксования. Инновационные технологии и решения промышленности: матер. Всероссийской науч.-практич. конф. Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024, С. 394-396.
22. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Методика выделения пека из смолы полукоксования среднеметаморфизованного угля. Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы докладов IX Всероссийской молодежной конференции. Уфимский университет науки и технологий. Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024, С. 278-280.
23. Sun Z.H., Li D., Ma H.X., Tian P.P., Li X.K., Li W.H., Zhu Y.H. Characterization of asphaltene isolated from low-temperature coal tar. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138, 413-418. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.008.
24. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П., Наймушина Т.М. Сравнительный анализ промышленных электродных пеков. *Химия, физика и механика материалов*, 2024, 3(42), 82-90.
25. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2024, 32, 839-844. DOI: 10.15372/KhUR2024.
26. Ковалев Р.Ю. Сравнительный анализ фракционного состава пеков, полученных из каменноугольной смолы в зависимости от технологии получения. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*, 2024, 4(58), 147-158. DOI: 10.26456/vtchem2024.4.15.

Поступила в редакцию 23.10.2024

Одобрена после рецензирования 18.03.2025

Принята к опубликованию 10.06.2025



Review

UDC 547.793.4

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-88-111

1,3,4-OXADIAZOLES: SYNTHESIS STRATEGIES AND APPLICATIONS

Yu. R. Yusifova, A. A. Firstova

Yulia Ruslanovna Yusifova, Student; **Anastasia Andreevna Firstova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; *yuyusifova@yandex.ru*

Keywords:

1,3,4-oxadiazoles, synthesis, catalysis, solid-phase synthesis, dehydration agents, biologically active substances, chemosensors

Abstract. 1,3,4-oxadiazoles are an extensive class of heterocyclic compounds. They have found applications in various fields of science and technology: pharmacy, polymers, fluorophores, optoelectronics, etc. Nowadays, there are many scientific papers on the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles. However, the information in terms of 1,3,4-oxadiazoles is fragmentary and nonspecific. This review presents various approaches to the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles described in the literature over the last 5-15 years, as well as examples of practical applications of this class of compounds.

For citation:

Yusifova Yu.R., Firstova A.A. 1,3,4-Oxadiazoles: synthesis strategies and applications // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 88-111. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

Oxadiazoles are present in nature as four isomers (Fig. 1); among them 1,3,4-oxadiazole (**d**) is the most investigated due to the availability of synthesis methods and wide application.

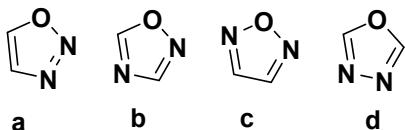


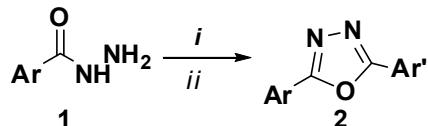
Fig. 1. Natural isomers: **a** - 1,2,3-oxadiazole, **b** - 1,2,4-oxadiazole, **c** - 1,2,5-oxadiazole, **d** - 1,3,4-oxadiazole.

The chemical composition of oxadiazoles, in particular 1,3,4-oxadiazoles, is characterised by their unique heterocyclic structure. It provides them with important biological and physicochemical properties. These compounds attract the attention of researchers due to the variety of methods for their synthesis and the prospects for their application in medical and polymer chemistry. This review presents the strategies for the synthesis of the 1,3,4-oxadiazole moiety as well as applications of these heterocycles.

Main body

Cyclisation by dehydrating agents. The main method for the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles is the interaction of carboxylic acid hydrazides with chlorohydrides with

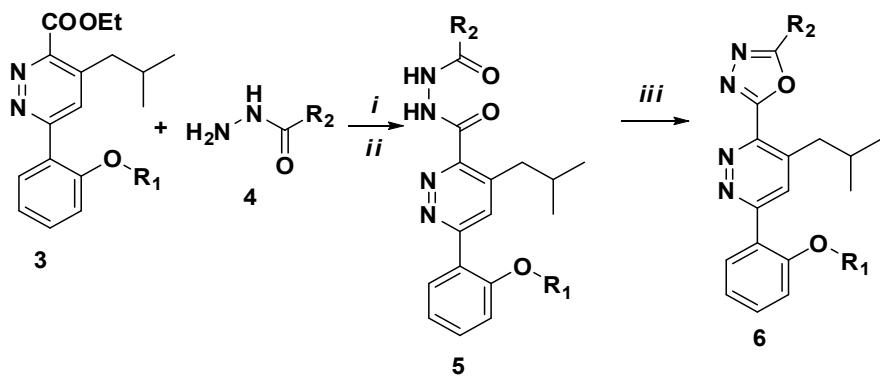
further cyclisation in rather aggressive reagents, for example, by the traditional method – phosphorus chlorooxide [1-4]. A paper [5] describes a method in which intermediates – carbohydrazides – were previously obtained by the interaction of acyl- or arylhydrazides with carboxylic acids in the presence of HATU (*O*-(7-azabenzotriazol-1-yl)-*N*, *N,N,N'*-tetramethyluronium hexafluorophosphate) and DCC (*N,N'*-dicyclohexylcarbodi-imide) followed by cyclisation in the presence of phosphorus chlorooxide (Scheme 1).



i: Ar'COCl, Py or Ar'COOH, HATU, DCC; *ii*: POCl₃

Scheme 1

Carboxylic acid esters can also be used as initial substrates. Rebeck et al. [6] consider the use of ethyl ether **3** as a precursor reagent. It is hydrolysed under the action of LiOH and further combined with *N*-acylhydrazides **4** under the action of EDCI/HOBt (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide / 1-hydroxybenzotriazole) to form intermediates **5** in good yield. Dehydration of *N,N'*-diacylhydrazides **5** using POCl **3** gives compound **6** with an α -helical mimetic oxadiazole-pyridazine-phenyl framework with a yield of 45–53% (Scheme 2).

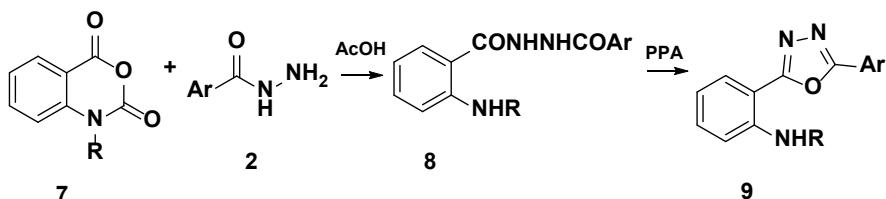


R₁, R₂ = **a**: Ph, *i*-Pr; **b**: Ph, Bn; **c**: *i*-Pr, *i*-Pr; **d**: *i*-Pr, Bn

i: LiOH, THF/H₂O; *ii*: EDCl, HOBr, DCM; *iii*: POCl₃, MeCN, reflux, 12 h

Scheme 2

Another method for the obtaining of 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles is the cyclodehydration reaction by the action of sulfuric acid (H_2SO_4), polyphosphoric acid (PPA), and trifluoroacetic acid on carboxylic acid hydrazides [7-9]. Hence, [10] describes the reaction of isatoic anhydrides **7** with the corresponding hydrazides in acetic acid forming 1-(2-R-aminobenzoyl)-2-arylhydrazines **8**. The latter undergo cyclisation in the presence of PFC to form 2,5-diaryl-substituted 1,3,4-oxadiazoles **9** with a yield of 35-42% (Scheme 3).

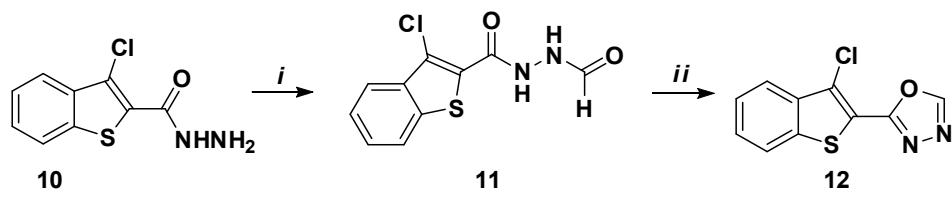


R = Me, PhCH₂, Et; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄

Scheme 3

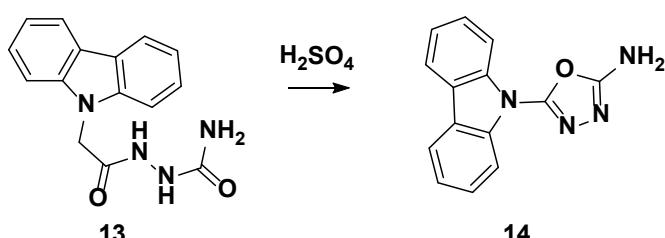


Examples of the use of dehydrating agents are described in [11, 12]. Unsubstituted 1,3,4-oxadiazoles are obtained in two stages: the first stage is boiling of carbohydrocarbazide **10** in excess formic acid to obtain 3-chloro-2-(*N*-formylhydrazide)benzo[*b*]thiophene **11**. At the second stage it is exposed to intramolecular cyclisation under the impact of phosphorus (V) oxide in xylene (Scheme 4) [12]. The product yield was 98%.



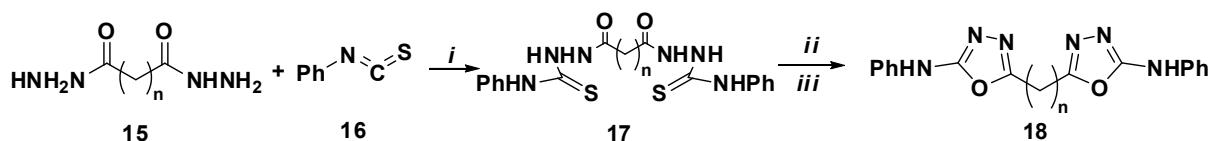
Scheme 4

The synthesis of 2-amino-5-(*N*-carbazylmethyl)-1,3,4-oxadiazole **14** is based on the use of sulfuric acid as a dehydrating agent at the room temperature (Scheme 5). This leads to a high product yield of 82% [13].



Scheme 5

Another way to create an oxadiazole moiety is by cyclodehydration of semicarbazides. An example is the oxidative cyclisation of oxalyldiphenylthiosemicarbazides **17** in the presence of an alkaline I₂/KI solution [14, 15] (Scheme 6).



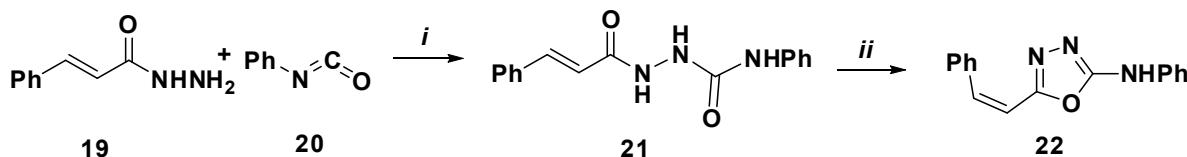
n = 0, 1, 2, 3, 4

i: EtOH; *ii*: EtOH, NaOH/KI; *iii*: I₂

Scheme 6

Similar works were conducted by scientific groups [16, 17]. They showed the possibility of oxidative cyclisation of alkyl- and/or arylthiosemicarbazides and thiosemicarbazide in alkaline iodine solution to obtain 1,3,4-oxadiazoles in 43-75% yield for alkylthiosemicarbazides and 53-64% for arylthiosemicarbazides.

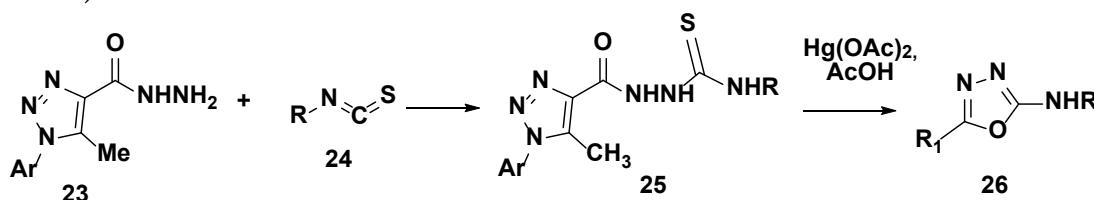
Aziz et al. [18] described a strategy for the synthesis of 1,3,4-oxadiazole derivatives containing a multiple bond. 1-Cinnamoyl-4-phenylsemicarbazide **21** was synthesised by reaction of phenylisocyanate **20** with cinnamic acid hydrazide **19** followed by acid-catalysed intramolecular cyclisation with sulphuric acid. This led to the synthesis of 2-cinnamoyl-5-aminophenyl 1,3,4-oxadisole **22** with a yield of 78% (Scheme 7).



i: CHCl_3 , reflux, 1h; *ii*: H_2SO_4 , stirring

Scheme 7

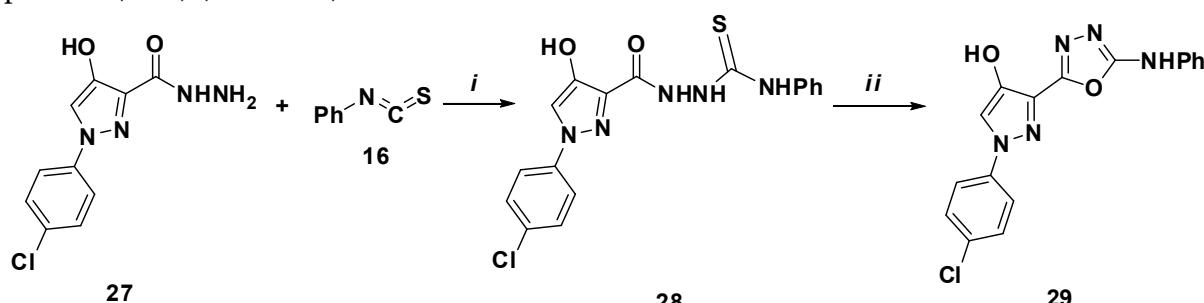
Ring-locking of thiosemicarbazide **25** can be performed in the presence of mercury acetate ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$) in acetic acid with a yield of 41–50% of the target products [19]. As shown in [20], the use of glacial acetic acid on boiling increases the yield of 1,3,4-oxadiazoles to 83–94% (Scheme 8).



$\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Scheme 8

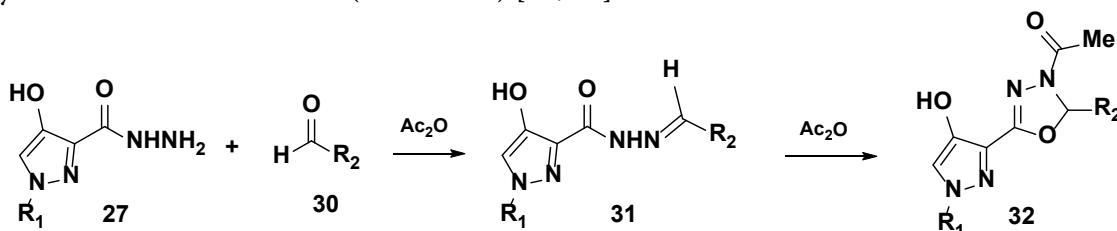
In [21], a cyclisation method considers the use of mercuric oxide as a dehydrating compound. Hence, thiosemicarbazides **28** were obtained by nucleophilic addition reaction of hydrazide 1-(4-chlorophenyl)-4-hydroxy-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid **27** with phenylisothiocyanate **16**. It was further cyclised to 1,3,4-oxadiazole **29** by boiling it (**28**) with mercuric oxide in absolute ethanol. However, this method has a disadvantage – low yield of the product (31%) (Scheme 9).



i: CHCl_3 , reflux, 1h; *ii*: HgO , EtOH

Scheme 9

Another example of the use of dehydrating agents is the method of interaction of aryl-substituted hydrazides with aldehydes of various structures in acetic anhydride or acetic anhydride/acetic acid medium (Scheme 10) [21, 22].

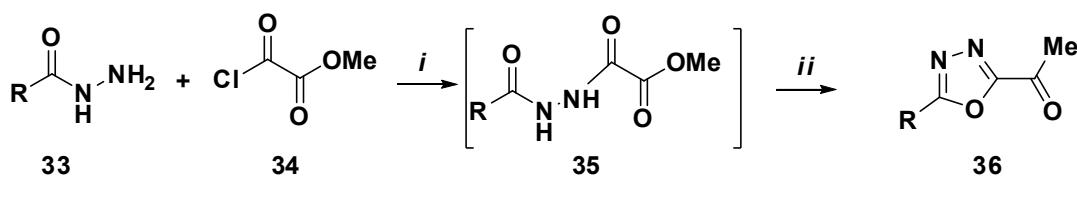


$\text{R}_1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{R}_2 = 2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$

Scheme 10

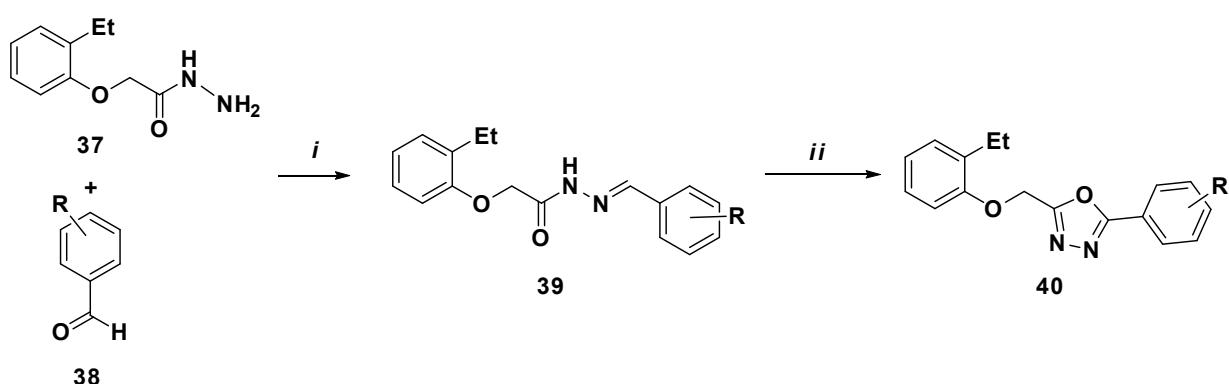


p-Toluene sulfochloride can be used in the cyclisation reaction of diacylhydrazide to 1,3,4-oxadiazole [23–28]. Hydrazide **33** participates in the nucleophilic substitution reaction with methyloxalyl chloride **34** in the presence of triethylamine. It forms intermediate diacylhydrazide **35**, which is cyclised by the action of *p*-toluenesulfonyl chloride (TsCl) to 1,3,4-oxadiazole **36** with a yield of 75–94% (Scheme 11).



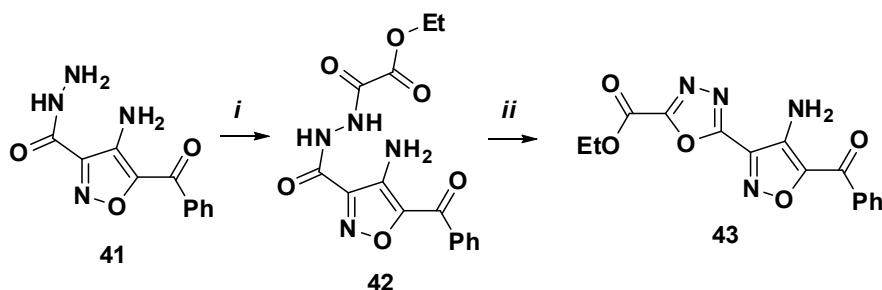
Scheme 11

In [29], the authors showed a synthesis method based on the formation of Schiff base **39** by the interaction of aromatic aldehydes **38** with hydrazides of carboxylic acids **37**. They were further cyclised into 1,3,4-oxadiazoles **40** in the presence of iodobenzene diacetate with a yield of 70–75% (Scheme 12).



Scheme 12

Scheme 13 shows the possibility of using thionyl chloride as a cyclising agent [30]: compound **41** was treated with ethyloxalyl chloride in anhydrous pyridine to obtain compound **42**. It was cyclised in acidic medium with thionyl chloride to ethyl-5-(4-amino-5-benzoylisoxazol-3-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxylate **43** (68% yield).

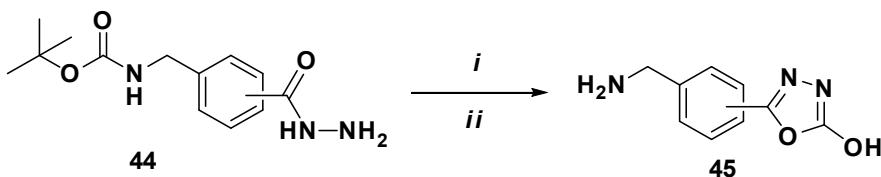


Scheme 13



Cyclisation by other methods. A number of different methods of cyclisation without the use of dehydration reagents are described. These methods have the following advantages: less toxic reagents, simpler reaction conditions, higher product yields, ease of product isolation, etc.

For example, Desforges et al. [31] proposed a method for the cyclisation of hydrazides **44** to 1,3,4-oxadiazoles **45** in DMFA/Et₃N at 0 °C with the introduction of *N,N'*-carbonyldiimidazole (CDI) and subsequent removal of *Boc*-protection. This method provides the target products with yields of 88-91% (Scheme 14).

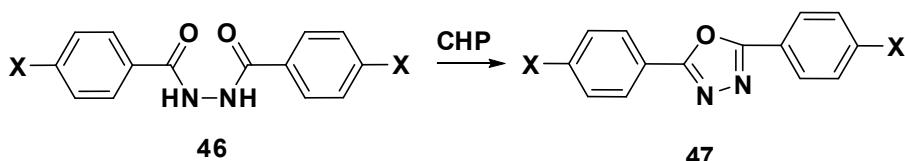


a: 2-CONHNH₂, b: 3-CONHNH₂, c: 4- CONHNH₂

i: CDI, Et₃N, DMF, rt, 16h; ii: HCl

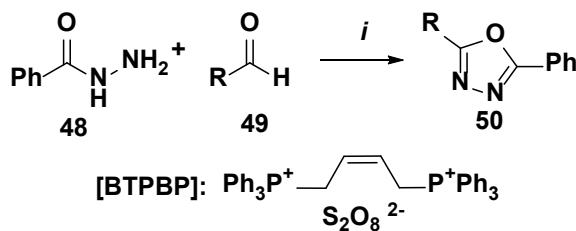
Scheme 14

An alternative method for the synthesis of 2,5-bis(aryl)-1,3,4-oxadiazoles **47** is the thermal cyclodehydration of 1,4-bis(4-aryl)-hydrazide **46** in *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidone (CHP) with a yield of 70-88% (Scheme 15) [32].



Scheme 15

An efficient, one-step synthesis of 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles with high yield is known [32]. Target products are obtained directly from acylhydrazide and aromatic aldehydes using 1,4-bis(triphenylphosphonium)-2-butenoperoxodisulfate (BTPBP) as an oxidant in non-aqueous and aprotic solvents (Scheme 16).

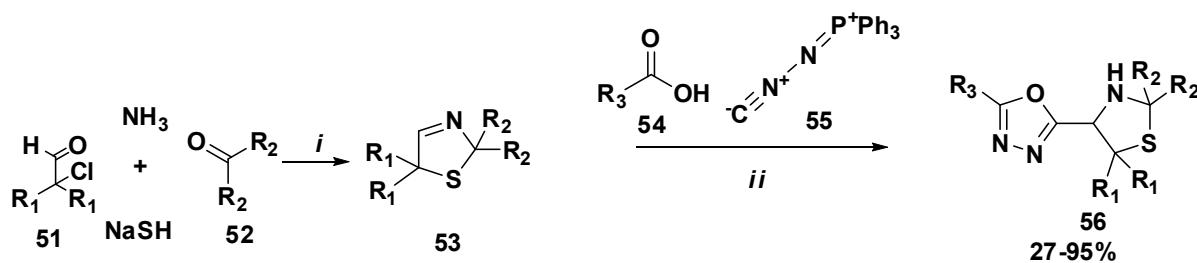


R = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-IC₆H₄,
4-BrC₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, 3-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃

i: [BTPBP], CHCl₃, reflux

Scheme 16

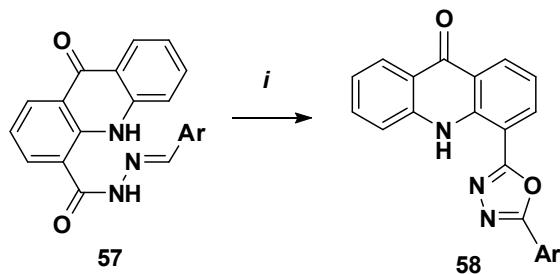
In 2014, Martens et al. [34] developed the synthesis of thiazolidin-4-yl-1,3,4-oxadiazoles **56**. It involves intramolecular aza-Wittig-cyclisation under mild conditions; the yield is from satisfactory to good (Scheme 17).

**Scheme 17**

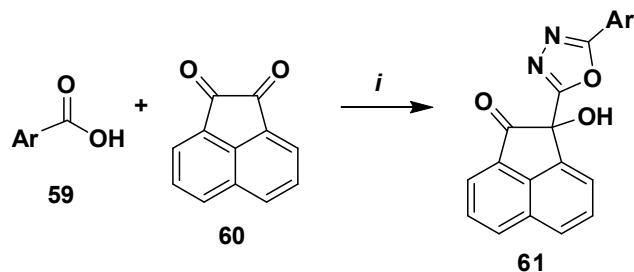
This synthetic method involves the interaction of Azinger products **53**, carboxylic acids **54** and (isocyanimino)triphenylphosphorane **55** (the synthesis of this reagent is described in [35]).

This reaction is distinguished by the occurrence of intramolecular aza-Wittig-cyclisation instead of Mumm rearrangement, which is typical for acylimidates.

One of the ways to form 1,3,4-oxadiazole cycle is the oxidative cyclisation reaction of arylidene hydrazides under the impact of such oxidants as Br₂, HgO, KMnO₄ [36]. The interaction of arylidene hydrazide **57** with bromine in acetic acid medium in the presence of sodium acetate gave compounds **58** in 60% yield (Scheme 18).

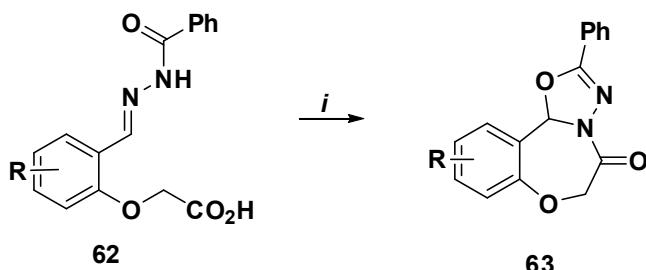
**Scheme 18**

Another method described for the preparation of 1,3,4-oxadiazoles is the use of ultrasonic irradiation of aromatic carboxylic acids **59** and acenaphthenquinone **60** [37]. The reaction was performed in the presence of (N-isocyanimino)triphenylphosphorane and acetonitrile as solvent. The yield was 67-85% (Scheme 19). Comparison of procedures with and without ultrasound showed a significant reduction in time: 15 min with ultrasound compared to 24 h without ultrasound. The compounds **61** obtained are used as drugs for the treatment of tropical parasitic diseases such as trypanosomiasis and leishmaniasis.

**Scheme 19**



Hydrazonecarboxylic acids **62** are subjected to intramolecular cyclisation in the presence of pyvaloyl chloride, *i*-Pr₂NEt and catalytic amounts of DABCO to form a series of substituted condensed tricyclic 2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazoles **63** with high yields (Scheme 20) [38].



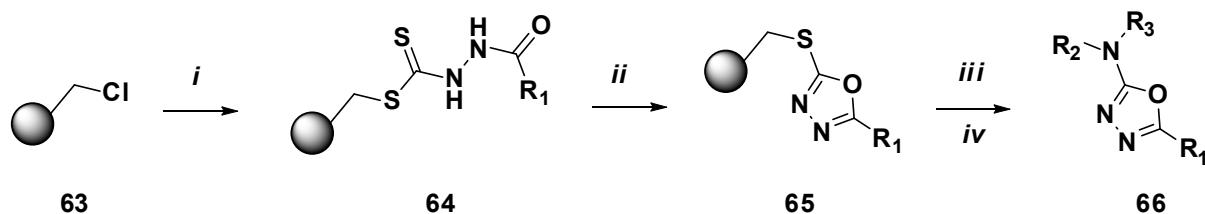
R = H; 4-Me; 4-MeO; 4-Cl; 2-Br; 3-Br

i: *i*-Pr₂NEt; DABCO; *t*-BuCOCl

Scheme 20

Synthesis of 1,3,4-oxadiazoles on a solid polymer carrier. Solid-phase synthesis is a challenging approach to produce a variety of organic compounds on insoluble carriers. Compounds synthesised on solid carriers can be released without a trace of the linker used to bind the intermediates during the synthesis. A large number of synthetic strategies have been developed for the obtaining of products by solid-phase on a carrier. The advantages of solid-state synthesis are as follows: rather easy isolation, absence of the solvents, possibility of parallel syntheses, no solubility issues of intermediate and final products [39, 40]. Today, solid-phase synthesis methods are widely used in organic synthesis, especially in the field of drug discovery, where time-efficient syntheses of compound libraries for high-throughput screening as well as specialised libraries for optimising the lead compound are essential [41-43].

An example of solid-phase synthesis is the obtaining of 1,3,4-oxadiazoles on a dithiocarbazate linker [44]. This allows obtaining the target products with high yields. First, a solid carrier (Merrifield resin) **63** is obtained. It is modified into acyldithiocarbazates **64** by reaction with various hydrazides and carbon disulfide (Scheme 21). These intermediates undergo dehydration cyclisation to give carrier-bound 1,3,4-oxadiazoles **65**. Next, a solid carrier removal is conducted to form the product **66**. This method provides the target heterocycles in high yield. The exception is being the use of dibenzylamine, which is sterically hindered and less nucleophilic. This synthetic approach allows ones to convert the intermediate **64** into different heterocycles, depending on the reagents [45-49].



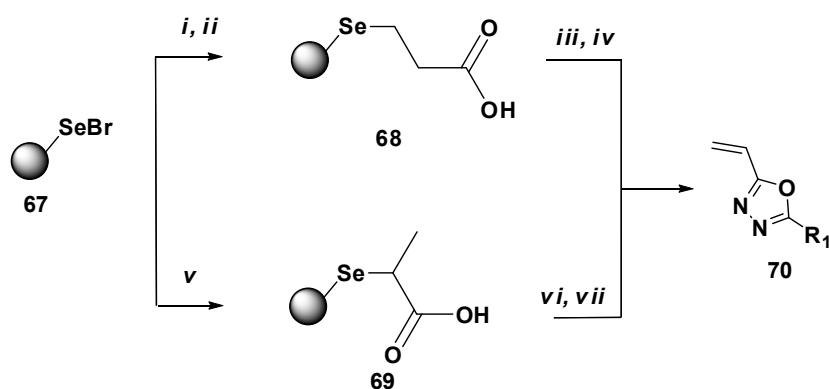
R₁ = Ph, 3-FC₆H₄, 4-F₃CC₆H₄; 4-tret-BuC₆H₄; R₂R₃N = piperidinio, morpholino, cyclohexylamino
i: R₁CONHNH₂, CS₂, NaH, NMP, rt, 12 h; *ii*: TsCl, TEA, DCE, 60 °C, 24 h; *iii*: *m*-CPBA, 1 N aq NaOH, 1,4-dioxane, rt, 6 h; *iv*: R₂R₃NH, 1,4-dioxane, 100 °C, 24 h

Scheme 21



Sheng et al. [50], [51] presented the synthesis of vinyl substituted 1,3,4-oxadiazoles **70** using polymer-bound α -selenopropionic acid **67**. In this method, the activated carboxyl group reacted with hydrazide. The activated acyclic precursor was cyclised under the action of POCl_3 to give the target products **70** (Scheme 22).

It is also possible to use acid-sensitive Rink's resin as a solid carrier [52]. Scheme 23 shows the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles, which involves the addition of monomethyl terephthalate to Rink's resin **71** with removal of the amino group protection in the presence of hexafluorophosphate benzotriazol-1-yl-oxytritypyrrolidinophosphonium (PyBOP) and *N,N*-diisopropyl ethylamine (DIPEA). This led to the formation of the methyl ester **72**.



$R = \text{Ph}, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

i: NaBH_4 , THF/DMF, rt, 10h; $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$, rt, 5h; ii: LiOH , THF, H_2O , rt, 24h;

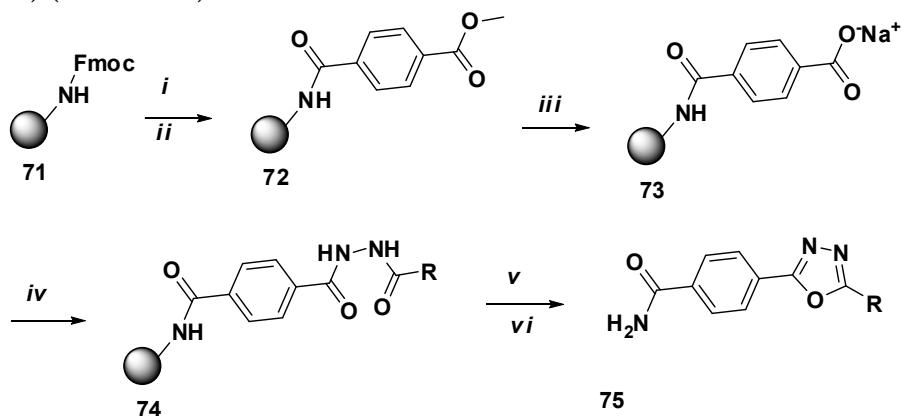
iii: DCC, $\text{R}_1\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$, dioxane, 50°C , 15h, then 95°C , 5 h;

iv: H_2O_2 , THF, 0°C , 10 min, then rt, 1.5h; v: LiBH_4 , THF, rt, 1 h, then MeCHBrCOOH , rt, 6 h;

vi: EDC, $\text{R}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$, DMF, 65°C , then 115°C , 5 h; vii: H_2O_2 , THF, 0°C , 30 min, then rt, 20 min.

Scheme 22

The methyl ether **72** was then exposed to basic hydrolysis and formed carboxylate anion **73**. The latter reacted with the corresponding acylhydrazines to form 1,2-diacylhydrazine **74**. Its heating in the presence of DIC (*N,N'*-diisopropylcarbodiimide) and DMFA and subsequent cleavage from the solid carrier with trifluoroacetic acid in dichloromethane gave 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles **75** with good yield (> 60%, total yield in six steps) and purity (> 71%) (Scheme 23).

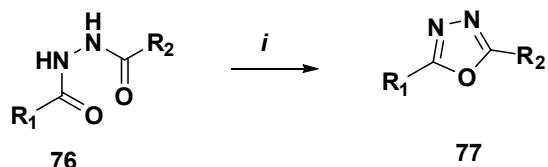


i: 20 % piperidine in DMF; ii: monomethyl terephthalate, PyBOP, DIPEA, DMF; iii: 2M NaOH, THF;

iv: RCONHNH_2 , PyBOP, DIPEA, DMF; v: DIC, DMF; 100°C , 18 h; vi: TFA:DCM (1:1).

Scheme 23

Transition-metal catalysed condensation. Couturier et al. [53] described a method for the obtaining of 1,3,4-oxadiazole ring from *N,N'*-acylhydrazines **76** by the action of catalytic amounts of palladium (Scheme 24). The yield of the products was 30-71%.

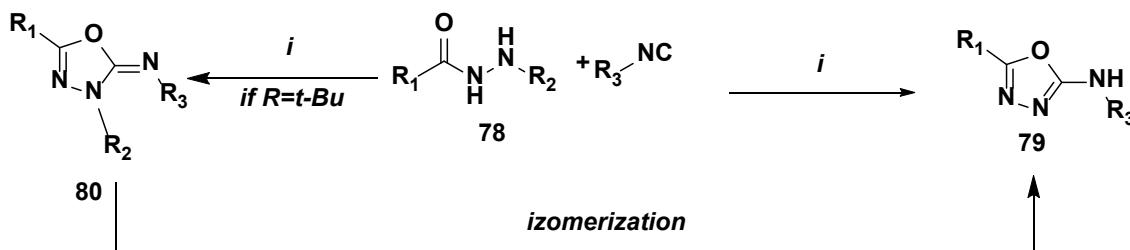


$R_1 = R_2 = \text{Ph, Me, Et, 4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$

i: 3 % Pd(PPh₃)₄, 0.9 equiv PPh₃, 1.2 equiv (PhCO)₂O, decalin, 175 °C

Scheme 24

In [54], they proposed a strategy for transmetallic catalysis by palladium of the reaction between hydrazide and isocyanides. The yields of the target compounds are satisfactory to good using benzoylhydrazides with acetyl moiety as leaving group (Scheme 25).



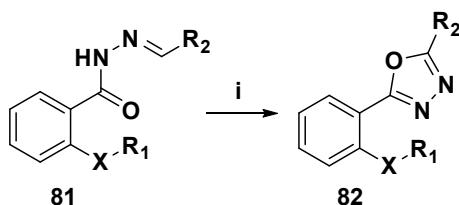
$R_1 = Ar, Het, Alk$; $R_2 = H, Ac$, $R_3 = t\text{-}Bu, cyclohexyl$

i: Pd(OAc)₂, (5%mol), toluene, 80 °C, O₂

Scheme 25

Transition metals (4d- and 5d-elements) have proven to be effective in activating C^{p2}-H bonds. This resulted in functionalized compounds in the formation of C^{p2}-C^{p3} and C^{p2}-heteroatom bonds. The prominent examples are reactions on palladium catalysts. The development of such processes involving less expensive and more common metals is in high demand for manufacturing. In this context, copper has gained particular interest in the last decade, demonstrating its ability to undergo different types of transformations [55-57].

The synthesis of substituted oxadiazoles is one of the examples of copper nanocatalysts. They were obtained by aerobic functionalisation of the imine C^{sp2}-H from *N*-aryl-N-arylidenehydrazines [58]. The synthesis technique allows ones to obtain isolated products with high yields (75-90%) under moderate heating conditions (80°C) (Scheme 26).



R_1 = allyl, benzyl; R_2 = Py, 2,6-F₂C₆H₃, C₆F₅

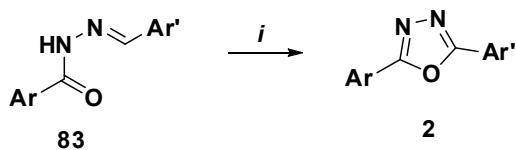
i: CuONPS; Cs₂CO₃; DMSO, air, 80 °C

Scheme 26



After three catalytic reaction runs, the copper catalysts showed the same morphology (SEM and TEM analyses) and structure (X-ray diffraction data) as those observed before use, but showed a slight decrease in yield. These studies have shown the possibility of cyclic application of cheaper catalysts (compared to palladium catalysts) for the synthesis of heterocyclic structures.

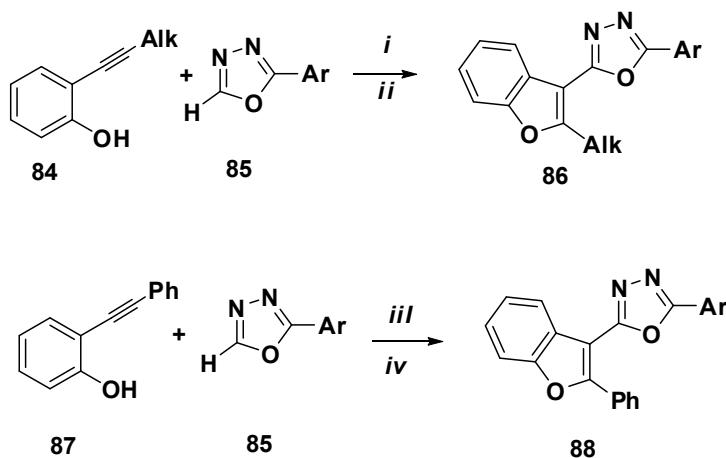
Copper (II) salts can be used as a catalyst. The reaction is characteristic for the preparation of diarylproizodnye 1,3,4-oxadiazoles (Scheme 27), is selective and gives good yield (54-93%) [59, 60]:



i: 10% Cu(OTf)₂, air, 1 equiv Cs₂CO₃

Scheme 27

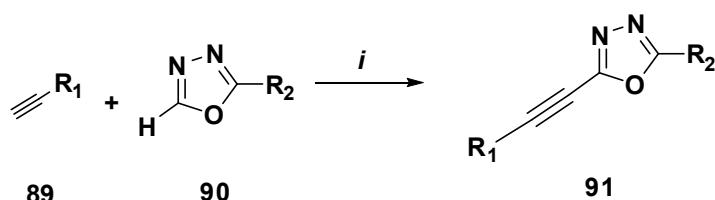
The reaction for the obtaining of 2,5-substituted 1,3,4-oxadiazoles can also be performed on copper catalysts. Miura et al. [61, 62] reported the synthesis of biaryl heterocycles **86**, **89** via a tandem oxycoupling/oxidative coupling process. For example, 2-alkynylphenols **84**, **87** react with 1,3,4-oxadiazole **85** using 1,10-phenanthroline, CuF₂ and base at room temperature. This provides obtaining of diheteroaryl products in good to moderate yields (Scheme 28). The 2:1 copper/ligand ratio was found to be crucial for the efficiency of the reaction. Oxygen is required for this reaction because the reaction in a nitrogen atmosphere gives poor yields of the target substances.



i: 2 equiv CuF₂, 4 equiv 1,10-phenanthroline; *ii*: 3 equiv K₃PO₄, air, DMF, rt, 4-48 h; *iii*: 20% mol equiv CuF₂ 2 equiv 1,10-phenanthroline 2 equiv MnO₂; *iv*: 3 equiv K₃PO₄, air, DMF, rt, 8-12 h

Scheme 28

Another example of direct cross-coupling of alkynes and azoles under catalysis by copper (II) chloride in oxygen atmosphere is presented in [63]. 1,3,4-Oxadiazoles **90** react with terminal alkynes **89**. This allows ones to obtain the hetero-bonded product **91** with good yield (Scheme 29).

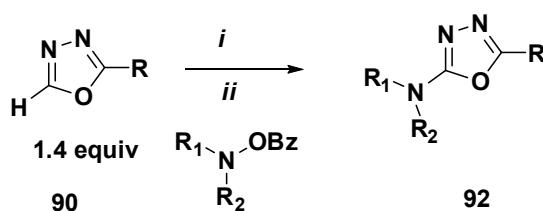


$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-tolyl}, \text{PhCH}_2\text{CH}_2, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{R}_2 = 4\text{-tolyl}, t\text{-Bu}, \text{cyclohexenyl}$

i: 1 equiv CuCl_2 , 2 equiv Na_2CO_3 , 1 atm O_2 , DMAc, 120 °C

Scheme 29

In 2020, according to Knochel et al. [64], the synthesis strategy by zincation/catalysis with copper salts can be applied to 1,3,4-oxadiazoles. The 1,3,4-Oxadiazoles **90** can be introduced into the reaction with zinc to form the corresponding diheteroarylzinc derivatives. They are further subjected to electrophilic amination (Scheme 30). This method showed very good tolerance to functional groups, in particular with esters, halides, and NH-amides.

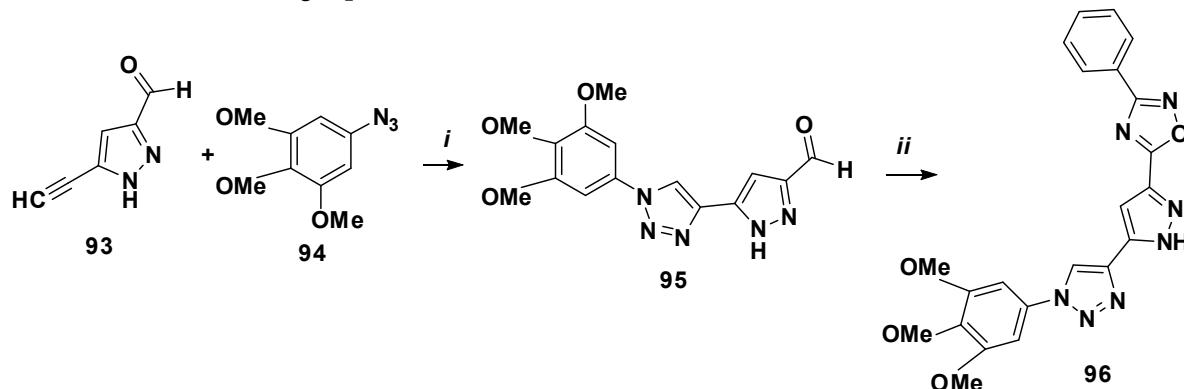


$\text{R} = \text{Pr}, \text{Bn}; \text{R}_1\text{R}_2\text{N} = \text{morpholino}$

i: $\text{TMP}_2\text{Zn}\cdot 2\text{MgCl}_2\cdot 2\text{LiCl}$ (0.75 equiv), THF, rt; *ii*: $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (15 mol%), THF, rt

Scheme 30

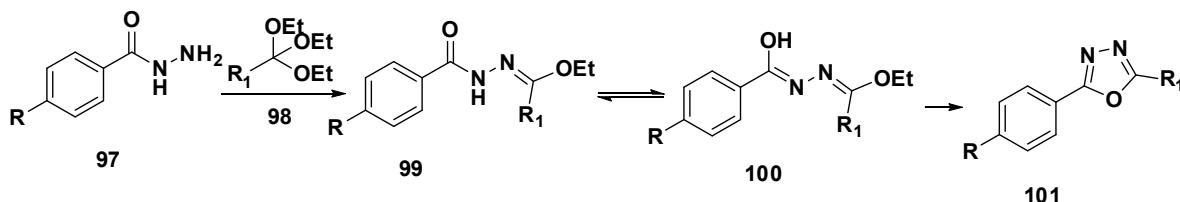
A method for the preparation of 1,3,4-oxadiazole/1,2,3-thiazole hybrid **96** has been developed [65]. By interaction of 5-ethyl-1*H*-pyrazol-3-carbaldehyde **93** with 5-azido-1,2,3-trimethoxybenzene **94** and copper (II) iodide in water-alcohol medium, triazole **95** was obtained. It was further interacted with aryl nitriles in hydroxylamine medium. This resulted in the formation of the target product **96** (Scheme 31).



i: CuI , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, 60 °C, 6 h; *ii*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot \text{HCl}$, Et_3N , $t\text{-BuOH}$, 80 °C, 18 h

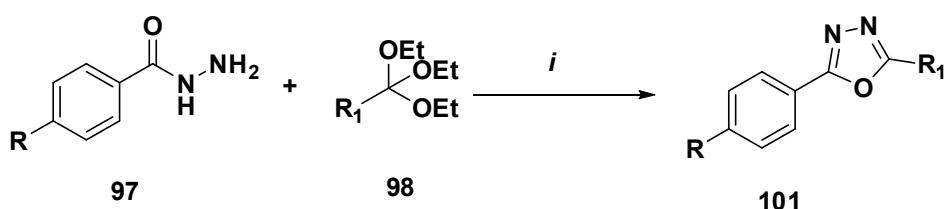
Scheme 31

One-pot synthesis. Ainsworth [66] studied the one-pot synthesis of 1,3,4-oxadiazole derivatives by the interaction of acid hydrazides **97** with orthoformates **98**. The disadvantage of this reaction is the high excess of orthoformate and the long time. According to Ainsworth, the process involves condensation of the acid hydrazide with an orthoester to form a 1-alkoxymethylene-2-aryl hydrazide derivative **99**. This is cyclised via the enolic form **100** to the corresponding oxadiazole ring **104** (Scheme 32).



Scheme 32

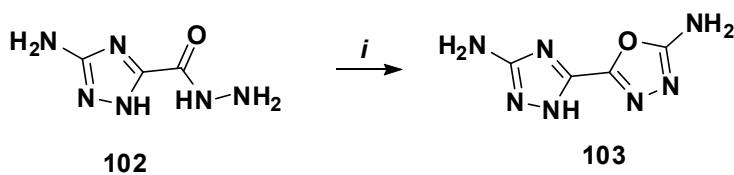
Recently, Polshettivar et al. [67] presented a one-pot synthesis of various 1,3,4-oxadiazole derivatives by a method developed by Ainsworth under microwave irradiation using Nafion polymeric membrane materials (Nafion NR50) as a catalyst. The reaction was conducted without solvent (Scheme 33). Interactions of various substituted benzoic acid hydrazides **97** with orthoesters **98**, conducted at 80 °C under microwave irradiation, gave excellent yields (80-90%) of 1,3,4-oxadiazoles **101** in only 10 min (Scheme 33).



i: Nafion NR50; MW, 80 °C

Scheme 33

A one-step method for the synthesis of 2-(1,2,4-triazol-5-yl)-1,3,4-oxadiazole derivatives **103** by action on carboxylic acid hydrazides **102** bromocyanide was presented in [68] (Scheme 34).



i: BrCN

Scheme 34

Application. Derivatives of 1,3,4-oxadiazoles are an important class of bioactive heterocycles with a wide range of pharmaceutical and biological activities: antibacterial [69-71], anticancer [72-75], antituberculosis [76, 77], and are also inhibitors of a large spectrum of enzymes [78, 79]. Known examples of commercial drugs with a 1,3,4-oxadiazole moiety are thiodazosin [80] and nesapidil [81], which are antihypertensive agents; antibiotics such as furamisole [82], which contain an oxadiazole core. 2-Amino-1,3,4-oxadiazoles have demonstrated biological activity as myorelaxants and antimitotic agents [83, 84]. The examples of structures and applications of 1,3,4-oxadiazoles with pharmaceutical activity are presented below.

Chavez et al. [85] synthesised a gold (I) complex containing 1,3,4-oxadiazole (Fig. 2). It showed favourable activity against murine melanoma.

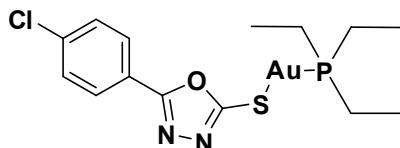


Fig. 2. The active ingredient against murine melanoma

The synthesis of 4-{5-[(pyridin-4-yl)amino]-1,3,4-oxadiazol-2-yl}phenol, which shows analgesic activity, was reported in [86]. It is shown that in comparison with aspirin, the effect of the preparation presented in Fig. 3, is superior to the known one.

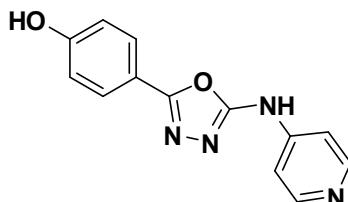


Fig. 3. Structural formula of 4-{5-[(pyridin-4-yl)amino]-1,3,4-oxadiazol-2-yl}phenol

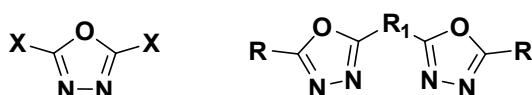
Organic π -conjugated molecules with semiconducting and/or luminescent properties have potential applications as emitting/charge transfer layers in devices such as organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), organic thin-film transistors (OTFTs), and photovoltaic cells [87, 88].

In [89], the authors investigated 44 symmetrical oxadiazoles from the charge transfer point of view using computer modelling techniques. Therefore, we used data on the structure of molecules in the solid state obtained from the Crystallographic Structure Database (CSD). Two types of molecules were analysed: planar and non-planar; among them small and large molecules were distinguished [90].

Small planar molecules show high reorganisation energies for both hole and electron transfer. This is due to the uniform distribution of electron density throughout the molecule (delocalisation). Due to the dense packing, such molecules have large values of the charge transfer integral. This contributes to efficient charge transfer.

Large planar oxadiazole molecules have lower reorganisation energies due to better delocalisation of electronic states. The high packing density in the solid state provides large transfer integrals, promoting balance in charge transport (Fig. 4).

Such research techniques are used to develop new components of OLED materials, improving their charge transfer efficiency.



X: Ph, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -OC(CH₃)₃, -NH₂, *p*-tolyl

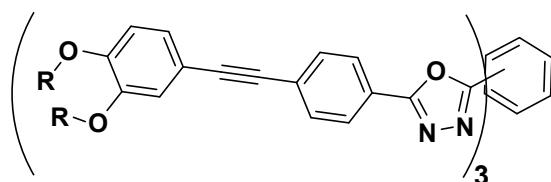
R = 4-C₆H₄, 2-C₆H₄, 5,5'-biphenyl, 2,2'-biphenyl, 2-pyridine

Fig. 4. Some structures under study

The authors [91] synthesised and investigated two molecules based on 1,3,4-oxadiazole: FD16 and FD12 (Fig. 5). They form columnar mesophases over a wide temperature range. Compound FD12 when cooled forms a transparent vitreous film with preserved liquid crystal order and bright blue luminescence (quantum yield 26%). It makes it a perspective for LEDs



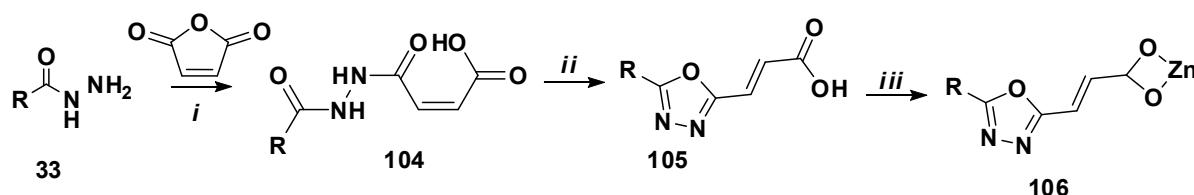
and OLEDs. Both molecules form luminescent gels in the decane with a columnar arrangement of molecules. The optical properties of the gels depend on the length of the alkyl chain: the gel of FD12 has a blue emission and that of FD16 has a bluish green emission. The change in molecular structure affects macroscopic properties, demonstrating the potential for fine-tuning optical properties in soft organic materials.



FD12: R=C₁₂H₂₅; FD16: R=C₁₆H₃₃

Fig. 5. Structure of 1,3,4-oxadiazole-based FD12 and FD16 molecules

The usage of derivatives of 1,3,4-oxadiazoles in the creation of materials emitting deep blue colour is well known [92]. O-hydroxyphenyl substituted 1,3,4-oxadiazoles were obtained. They are able to form stable organometallic complex compounds used as organic light-emitting diodes. The complex compounds obtained were studied by UV-visible spectroscopy. The studies showed that the obtained compounds emit in the blue-green region with an anomalously high Stokes shift (6546-14053 cm⁻¹).

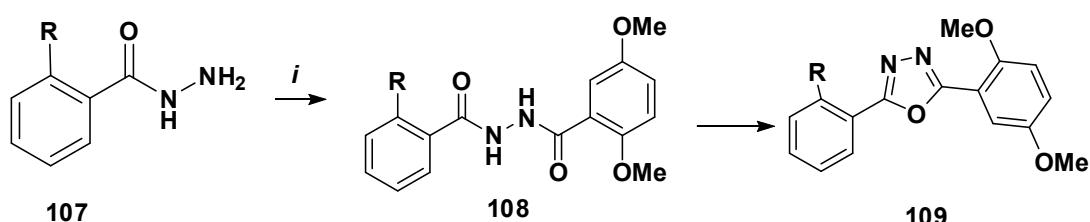


R= 4-Me₂NC₆H₄; 3,4,5-(MeO)₃C₈H₂

i: AcOH; ii: POCl₃, DMF; iii: KOH, Zn(OCOCH₃)₂

Scheme 35

The impact of solvent properties and introduced groups in the substituted 1,3,4-oxadiazole molecule has also been studied [93]. The luminescence spectra in toluene and acetonitrile showed a peak in the long wavelength region with an anomalously large Stokes shift (10471-10799 cm⁻¹). It occurs as a result of intramolecular excited-state proton transfer (ESIPT) from the phenolic and hydroxyl groups to the nearest nitrogen atom in the heterocycle. However, in highly polar DMSO the spectrum has a peak in the short-wavelength region with normal Stokes shift. This shows the inhibitory effect of highly polar DMSO on the obtained structures.



R = H, OH, OCH₃

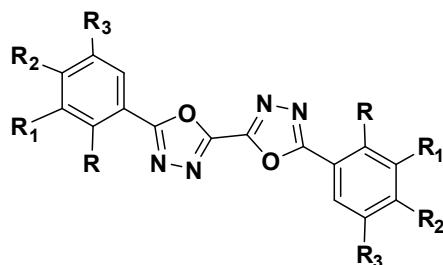
i: 2, 6 - (MeO)₂C₆H₃COCl, NEt₃

Scheme 36



The use of aprotic solvents allows the obtained compounds to be used as phosphors in the short-wave region.

The researchers [94] also studied the effect of methoxy groups on the heterocyclic core: both symmetrically substituted and non-symmetrically substituted. Hence, the introduction of a methoxy group into symmetrical phenyl substituted derivatives of bi-1,3,4-oxadiazole can effectively cause the occurrence of luminescent properties (red shifts) of the compound (Fig. 6). Moreover, all monosubstituted compounds show higher quantum yields in different solvents than the polysubstituted ones. All experimental data are proved by theoretical quantum calculations.



1. R=R₁=R₂=R₃=H; 2. R₁=R₃=OCH₃, R=R₂=H; 3. R₁=R₂=R₃=OCH₃, R=H

Fig. 6. Methoxy-substituted derivatives of 1,3,4-oxadiazole

The same researchers considered structures containing an additional benzene ring (Fig. 7) [95]. Molecule **C** shows an increase in fluorescence with increasing solvent polarity. It is also more capable and stable to charge transfer due to the geometry of the molecule. This is confirmed by theoretical analysis of the electron density and charge map.

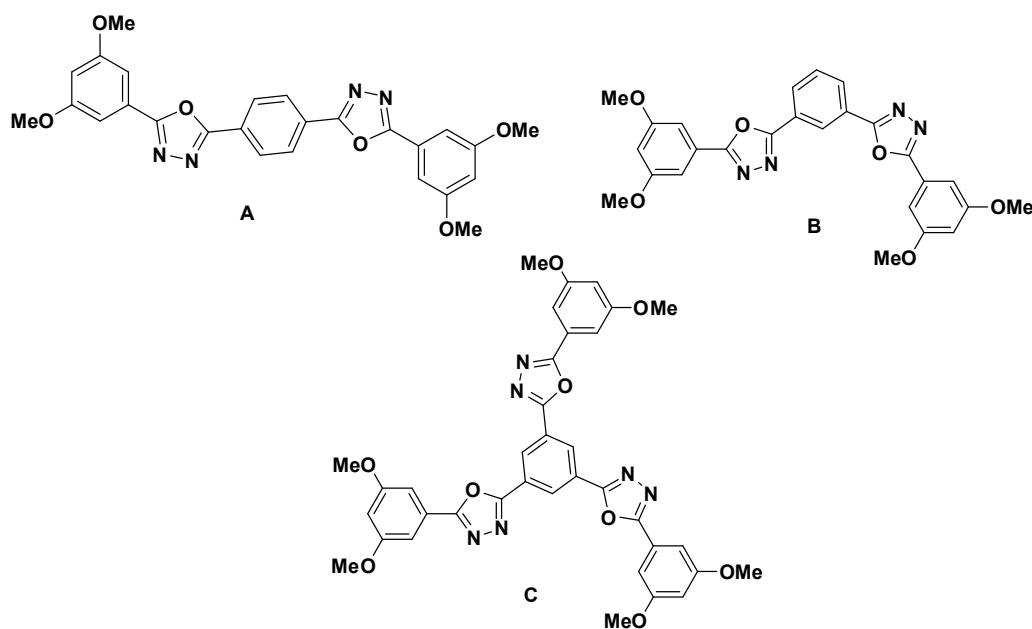


Fig. 7. Methoxyphenyl substituted 1,3,4-oxadiazoles

Researchers [96] synthesised a series of five donor- π -acceptor emitting materials consisting of an acceptor fragment of 1,3,4-oxadiazole (Fig. 8), which was symmetrically or asymmetrically substituted with dendritic carbazole donors (TTAC and terCBz). All materials containing TTAC donors have been shown to demonstrate TADF with blue to green emission in the solid state.

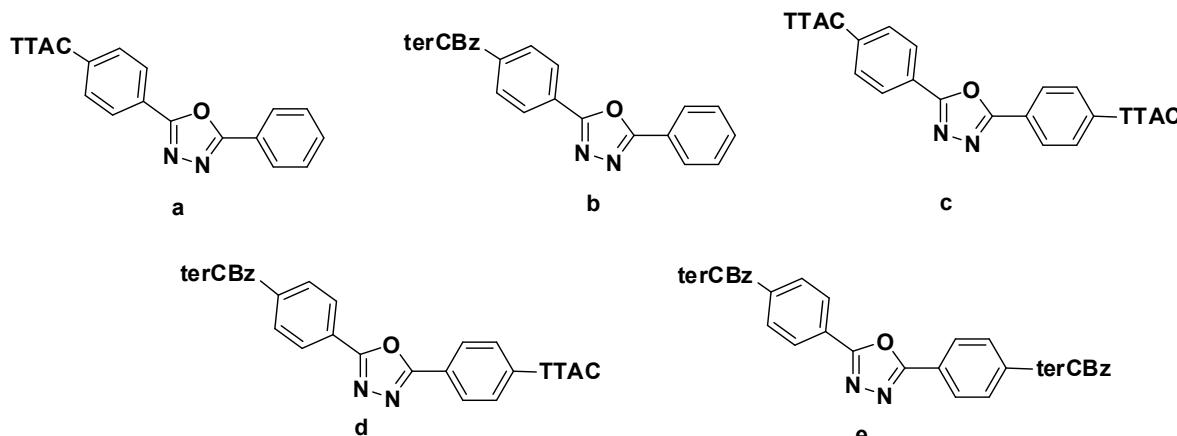


Fig. 8. Donor- π -acceptor emitting materials consisting of an acceptor fragment of 1,3,4-oxadiazole

The paper [97] describes the development of a novel oxadiazole-based fluorescent chemosensor: 2-(2-hydroxyphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (HMOD). The fluorescence properties were studied at the complex compound with zinc (II) in a solution of ethanol: buffer (pH=7.0) = 9:1. The emission of fluorescence intensified at wavelength $\lambda=430$ nm after the addition of zinc to the solution. According to the results, HMOD is a highly selective and sensitive chemosensor for the determination of Zn^{2+} in the presence of other metal ions. This fluorescent probe can be used as a potential candidate in various biological environments.

The authors [97] used *ab initio* HF and DFT methods to investigate the ground and excited state properties of a series of quinoid derivatives of 1,3,4-oxadiazole (Fig. 9). More negative charges were transferred to the centred oxadiazole unit intramolecularly as the electron-donating ability of the substituted groups increased. As a result, the HOMO-LUMO gap decreased and the absorption and emission peaks shifted toward red. Properties such as excitation energy, emission energy, solvent shift, and relative intensity of absorption peaks in different solvents were determined by TDDFT calculations, which were in agreement with experimental results.

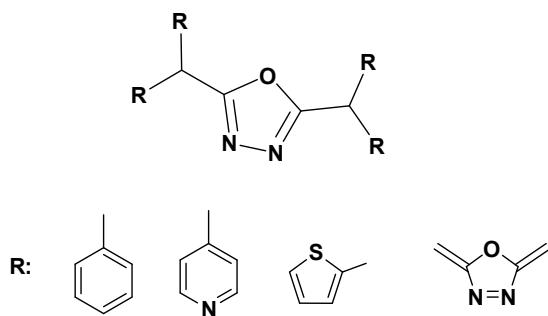


Fig. 9. Molecular structure for the calculation model

In the study [98], molecules **a** and **b** were considered for the application of various quantum chemical calculations (Fig. 10). DFT and TD-DFT methods were used. After performing the calculations, molecule **b** with a symmetrical structure has the potential to be used as a deep blue colour emitter.

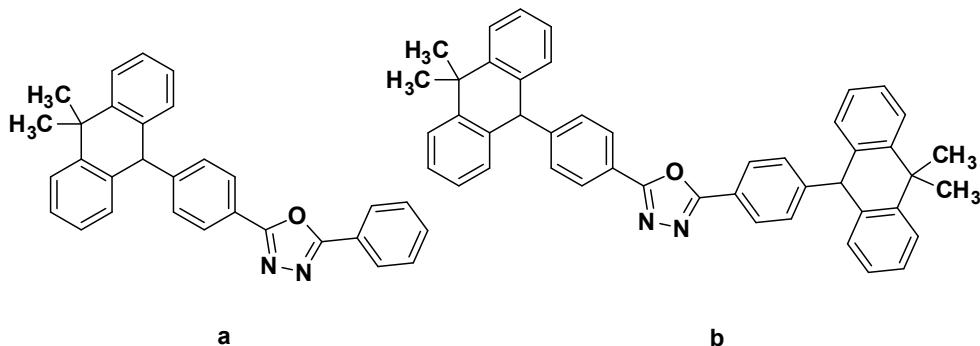


Fig. 10. Molecules used in the studies [100]

The authors [99] described the synthesis and luminescent properties of the compound shown on Fig. 11. The chemosensor can interact with Zn^{2+} at a 1:1 ratio and shows a highly selective and sensitive fluorescence response to Zn^{2+} compared to other metal ions in aqueous acetonitrile solution.

The fluorescence enhancement process was mainly due to the stable electrophilic attack of Zn^{2+} ion on the phenolic oxygen atom. The oxygen atom has the properties of electron enrichment and effective prevention of torsional motions of two aryl fragments in the 2-hydroxy-phenyl-1,3,4-oxadiazole group. They accompany the formation of a new complex with a rigid planar structure and blocking of non-radiative transitions.

Studies [100] discuss the effect of thiophene links on the 1,3,4-oxadiazole ring and its fluorescence properties. The number of thiophene bonds shows a shift of the spectra towards the long wavelength region.

However, these compounds (Fig. 12) possess photoluminescence, emitting blue to green light in THF solution with emission maximum in the range of 434 to 537 nm. They also keep these properties in the solid state, as in the prototypes of 'host-guest' OLED devices. This provides them with a perspective in the creation of new components.

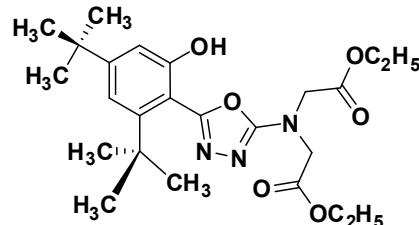


Fig. 11. Chemosensor

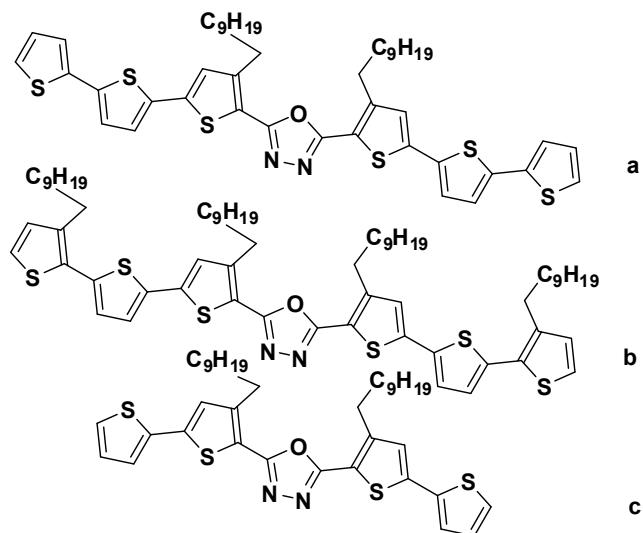


Fig. 12. Thiophene substituted 1,3,4-oxadiazoles



The authors [101] synthesised a liquid crystal dendrimer containing an oxadiazole heterocycle (Fig. 13). The properties of liquid crystals in dendrimers are significantly improved compared to mesogenic precursors. X-ray studies have revealed interesting structural details concerning the packing of these compounds in their mesophases. Based on the experimental results, some supramolecular models have been proposed. In particular, interactions between neighbouring layers or columns are observed. The degree of interaction depends on the length of the gap and the oxadiazole isomer.

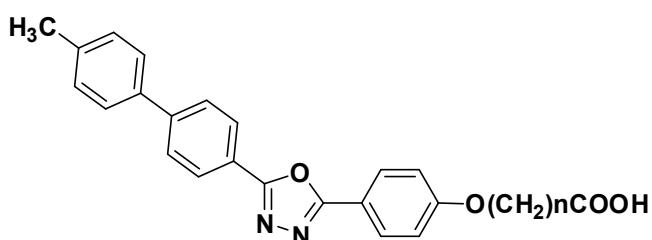


Fig. 13. Liquid crystalline dendrimer based on 1,3,4-oxadiazole

Conclusions

Derivatives of 1,3,4-oxadiazoles are promising compounds for drug preparation. Compounds that have an oxadiazole moiety in their structure are used to treat arthritis, asthma, intestinal inflammation, as well as cancer and viruses. They have a wide range of biological activities, including antibacterial, anticonvulsant, and analgesic effects. They are also antagonists of the histamine H₄ receptor and have cytotoxic effects.

Despite the great variety of drugs used in practical medicine, their effectiveness is reduced due to the emergence of resistant forms of tumours and microorganisms, the presence of side effects. Therefore, the development of new drugs and active pharmaceutical substances is an urgent task for studying the chemistry of 1,3,4-oxadiazoles.

Moreover, 1,3,4-oxadiazoles are used in the production of dyes and polymers, photo-emitting technology, as starting compounds for heat-resistant photographic films, for corrosion inhibition, creation of chiral catalysts and metal-selective chemosensors.

Therefore, this extensive use of 1,3,4-oxadiazole derivatives proves the relevance of these compounds universal application.

References

1. Nesynov E. P., Grekov A.P. Chemistry of 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Uspekhi khimii*, 1964, 10, 1184-1197 (in Russian).
2. Beal D.M., Bryans J.S., Johnson P.S., Newman J., Pasquinet C., Peakman T.M., Ryckmans T., Wheeler S. Preparation of triazolobenzodiazepine derivatives as Vasopressin V1a antagonists. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(45), 5913-5917. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.011.
3. Tran T.P., Patel N., Samas B., Schwarz J.B. Robust preparation of novel imidazo[5,1-b][1,3,4]oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7(24), 5063-5066. DOI: 10.1039/B916188K.
4. El-Ziaty A., Abdalh A., Hamed A., Shiba S., Abdullha A. Synthesis of Novel 2-Propenoyl Amides, Esters, Heterocyclic Compounds and Their Screening as Antifungal and Antibacterial Agents. *Eur. J. Chem.*, 2012, 3(1), 65-70. DOI: 10.5155/eurjchem.3.1.65-70.518.



5. **Mutchu B.R., Kotra V., Onteddu S.R., Boddapati S.N.M., Bollikolla H.B.** Synthesis, Cytotoxicity and Antimicrobial Evaluation of Some New 2-Aryl,5-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles and 1,3,4-Thiadiazoles. *Chemistry Africa*, 2019, 2, 15-20. DOI: 10.1007/s42250-018-00034-x.
6. **Volonterio A., Moisan L., Rebek J.** Catalytic Asymmetric Synthesis of Chiral Amines via Dynamic Kinetic Resolution. *J. Org. Lett.*, 2007, 9(19), 3733-3736. DOI: 10.1021/o1701487g.
7. **Baxendale I.R., Ley S.V., Martinelli M.** The Synthesis of Heterocyclic Compounds Using Flow Chemistry. *Tetrahedron*, 2005, 61(22), 5323-5349. DOI: 10.1016/j.tet.2005.03.062.
8. **Brown B.J., Clemens I.R., Neesom J.K.** Diisopropylcarbodiimide: A novel reagent for the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles on solid-phase. *Synlett*, 2000, 131-133. DOI: 10.1002/9780470187975.ch3.
9. **Brain C.T., Brunton S.A.** A new convenient synthesis of 5-aryl-2-(arylamino)-1,3,4-oxadiazole derivatives. *Synlett*, 2001, 2001(3), 0382-0384. DOI: 10.1055/s-2001-11404.
10. **Wang Y., Sauer D.R., Djuric S.W.** Novel Approaches to the Synthesis of Benzodiazepine Derivatives. *TetrahedronLett.*, 2006, 47(1), 105-108. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.10.131.
11. **Reddy C.H.K., Reddy P.S.N., Ratnam C.V.** A Facile Synthesis of 2-Aryl-3,4-dihydro-5H-1,3,4-benzotriazepin-5-ones. *Synthesis*, 1983, 10, 842-844. DOI: 10.1055/s-1983-30538.
12. **Sharba A.H.K., Al-Bayati R.H., Aouad M.** Synthesis of oxadiazoles, triazoles and triazole derived from Benzo[b]thiophene. *Molecules*, 2005, 10(9), 1161-1168. DOI: 10.3390/10091161.
13. **Deepak S., Rakshit A., Ritu V.** Microwave-Assisted Synthesis of Some 1,3,4-Oxadiazole Derivatives and Evaluation of Their Antibacterial and Antifungal Activity. *Org. Chem. Int.* 2014, 1, 694060. DOI: 10.1155/2014/694060.
14. **Kaur H., Kumar S., Vishwakarma P., Sharma M.** Synthesis and antipsychotic and anticonvulsant activity of some new substituted oxa/thiadiazolylazetidinonyl/thiazolidinonylcarbazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(7), 2777-2783. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.02.060.
15. **Majumdar P., Pati A., Patra M., Kanta R., Behera A.K., Behera R.K.** Acid Hydrazides, Potent Reagents for Synthesis of Oxygen-, Nitrogen-, and/or Sulfur-Containing Heterocyclic Rings. *Chem. Rev.*, 2014, 114(5), 2942-2977. DOI: 10.1021/cr300122t.
16. **Kucukguzel G.S., Kucukguzel I., Tatar E., Rollas S., Sahin F., Gulluce M., De Clercq E., Kabasakal L.** Synthesis of some novel heterocyclic compounds derived from diflunisal hydrazide as potential anti-infective and anti-inflammatory agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2007, 42(7), 893-901. DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.12.038.
17. **Metwally M.A., Bondock S., El-Azap H., Ez-Eldin Kandeel M.** Thiosemicarbazides: synthesis and reactions. *J. Sulfur Chem.*, 2011, 32(5), 489-519. DOI: 10.1080/17415993.2011.601869.
18. **Asghar S. F., Yasin K. A., Habib-ur-Rehman, Aziz S.** Synthesis and cyclisation of 1,4-disubstituted semicarbazides. *Nat. Prod. Res.*, 2010, 24(4), 315-325. DOI: 10.1080/14786410802435935.
19. **Azab M.E., Kassab E.A., El-Hashash M.A., Ali R.S.** New Heterocyclic Compounds Containing Phosphorus and Sulfur. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2009, 184(3), 610-625. DOI: 10.1080/10426500802243182.
20. **Sun X.W., Liang H.-T., Zhang Z.-Y.** Synthesis and antibacterial activity of 4-aryl-1-(1-pchlorophenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonyl)thiosemicarbazides and their related heterocyclic derivatives. *Indian J. Chem.*, 1999, 38B, 679-683.
21. **Li Z., Wang X.** Synthesis and Biological Evaluation of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Indian J. Chem.*, 2003, 42B, 941-944.
22. **Rostom S.A.F., Shalaby M.A., El-Demellawy M.A.** Design and Synthesis of Novel Anticancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, 38(11-12), 959-974. DOI: 10.1016/j.ejmech.2003.08.003.
23. **Vasoya S.L., Patel M.R., Dobaria S.V., Joshi H.S.** Microwave-Assisted Synthesis of Thiazole Derivatives. *Indian J. Chem.*, 2005, 44B, 405-409.
24. **Kocyigit-Kaymakcoglu B., Oruc-Emre E.E., Unsalan S., Tabanca N., Khan S.I., Wedge D.E., Iscan G., Demirci F., Rollas S.** Synthesis and biological activity of hydrazide-hydrazone and their corresponding 3-acetyl-2,5-disubstituted-2,3-dihydro1,3,4-oxadiazoles. *Med. Chem. Res.*, 2012, 21, 3499-3508. DOI: 10.1007/s00044-011-9882-z
25. **Joshi S.D., Vagdevi H.M., Vaidya V.P., Gadaginamath G.S.** Synthesis and Antitubercular Activity of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, 43(9), 1989-1996. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.11.016.



26. **Leung D., Du W., Hardouin C., Cheng H., Hwang I., Cravatt B.F., Boger D.L.** Discovery of an exceptionally potent and selective class of fatty acid amide hydrolase inhibitors enlisting proteome-wide selectivity screening: concurrent optimization of enzyme inhibitor potency and selectivity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005, 15(5), 1423-1428. DOI: 10.1016/j.bmcl.2004.12.085.
27. **Garfunkle J., Ezzili C., Rayl T.J., Hochstatter D.G., Hwang I., Boger D.L.** Optimization of the central heterocycle of alpha-ketoheterocycle inhibitors of fatty acid amide hydrolase. *J. Med. Chem.*, 2008, 51(15), 4392-4403. DOI: 10.1021/jm800136b.
28. **Campbell E.L., Zuhl A.M., Liu C.M., Boger D.L.** Total synthesis of (+)-fendleridine (aspidoalbidine) and (+)-1-acetylaspidoalbidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(9), 3009-3012. DOI: 10.1021/ja908819q.
29. **Nayak A.S., Baby G., Bhavani P.D., Madhukar G., Niharikha B., Sudha K.** Design, microwave assisted synthesis and characterization of oxadiazoles. *World J. Pharm. Res.*, 2023, 12(13), 991-995. DOI: 10.20959/wjpr202313-29065.
30. **Wagner E., Al-Kadasi K., Zimecki M., Sawka-Dobrowolska W.** Antiproliferative Activity of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, 43(11), 2498-2504. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.01.035.
31. **Desforges G., Bombrun A., Quattropani A.** Solid-Phase Synthesis of Heterocyclic Libraries. *J. Comb. Chem.*, 2008, 10(5), 671-680. DOI: 10.1021/cc800083h.
32. **Hedrick J.L., Twieg R.** Design of High-Performance Polymers for Electronic Applications. *Macromolecules*, 1992, 25(7), 2021-2025. DOI: 10.1021/ma00033a028.
33. **Badri R., Gorjizadeh M.** Synthesis of Phosphorus-Containing Heterocycles. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2010, 185(3), 544-549. DOI: 10.1080/10426500902840887.
34. **Brockmeyer F., van Gerven D., Saak W., Martens J.** Two sequential multicomponent reactions: synthesis of thiazolidin-4-yl-1,3,4-oxadiazoles under mild conditions. *Synthesis*, 2014, 46(12), 1603-1612. DOI: 10.1055/s-0033-1341043.
35. **Bio M.M., Javadi G., Song Z.J.** An improved synthesis of N-isocyanoiminotriphenylphosphorane and its use in the preparation of diazoketones. *Synthesis*, 2005, (1), 19-21. DOI: 10.1055/s-2004-834928.
36. **Frohlichova Z., Tomascikova J., Imrich I., Kristian P., Danihel I., Bohm S., Sabolova D.** Synthesis and properties of novel biologically interesting polycyclic 1,3,4-oxadiazoles containing acrididine/acridone moieties. *Heterocycles*, 2009, 77(2), 1019-1035. DOI: 10.3987/COM-08-S(F)80.
37. **Pitasse-Santos P., Sueth-Santiagob V., Marco E.F. Lima.** 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazoles as Scaffolds in the Development of Antiparasitic Agents. *Sociedade Brasileira de Química*, 2018, 29(3), 435-456. DOI: 10.21577/0103-5053.20170208.
38. **Ida Angel Priya Samuel Rajan, Saravanakumar Rajendran.** DABCO-catalyzed esterification of N-pivaloyl-activated amides. *Org. Biomol. Chem.*, 2024, 22, 5170-5180. DOI: 10.1039/D4OB00752B.
39. **Lam K.S., Salmon S.E., Hersh E.M., Hruby V.J., Kazmierski W.M., Knapp R.J.** A New Type of Synthetic Peptide Library for Identifying Ligand-Binding Activity. *Nature*, 1991, 354, 82-84.
40. **DeWitt S.H., Kiely J.S., Stankovic C.J., Schroeder M.C., Cody D.M.R., Pavia M.R.** Diversomers - An Approach to Nonpeptide, Nonoligomeric Chemical Diversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1993, 90, 6909-6913. DOI: 10.1073/pnas.90.15.6909.
41. **Van Hattum H., Waldmann H.** Biology-Oriented Synthesis: Harnessing the Power of Evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11853-11859. DOI: 10.1021/ja505861d.
42. **Wilk W., Zimmermann T.J., Kaiser M., Waldmann H.** Principles, Implementation, and Application of Biology-Oriented Synthesis (BIOS). *Biol. Chem.*, 2010, 391, 491-497. DOI: 10.1515/BC.2010.013.
43. **Cankarova N., Krchnak V.** Solid-Phase Synthesis Enabling Chemical Diversity. In *Diversity-Oriented Synthesis: Basics and Applications in Organic Synthesis, Drug Discovery, and Chemical Biology*; Trabocchi, A., Ed.; Wiley: New York, 2013; pp 201-252. DOI: 10.1002/9781118618110.ch7.
44. **Hwang J.Y., Choi H.S., Lee D.H., Gong Y.D.** Solid-Phase Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Selective, Reagent-Based Cyclization of Acyldithiocarbamate Resins. *J. Comb. Chem.*, 2005, 7, 816-819. DOI: 10.1021/cc0500957.
45. **Abdildinova A., Gong Y.D.** Current Parallel Solid-Phase Synthesis of Drug-like Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives for Combinatorial Chemistry. *ACS Comb. Sci.*, 2018, 20, 309-329. DOI: 10.1021/acscombsci.8b00044.



46. **Yang S.J., Choe J.H., Abdildinova A., Gong Y.D.** A Highly Efficient Diversification of 2-Amino/Amido-1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Reagent-Based Cyclization of Thiosemicarbazide Intermediate on Solid-Phase. *ACS Comb. Sci.*, 2015, 17, 732–741. DOI: 10.1021/acscombsci.5b00140.
47. **Yang S.J., Choe J.H., Gong Y.D.** Solid-Phase Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Desulfurative Cyclization of Thiosemicarbazide Intermediate Resin. *ACS Comb. Sci.*, 2016, 18, 499–506. DOI: 10.1021/acscombsci.6b00071.
48. **Ha J.E., Yang S.J., Gong Y.D.** Construction of 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Library with a High Level of Skeletal Diversity Based on Branching Diversity-Oriented Synthesis on Solid-Phase Supports. *ACS Comb. Sci.*, 2018, 20, 82–97. DOI: 10.1021/acscombsci.7b00174.
49. **Kwon H.J., Kim Y.J., Han S.Y., Gong Y.D.** Design and Solid-Phase Parallel Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Thiazole Derivatives via Cyclization Reaction with a Carbamimidothioate Linker. *ACS Comb. Sci.*, 2019, 21, 482–488. DOI: 10.1021/acscombsci.9b00039.
50. **Fu G.Y., Sheng S.R., Liu X.L., Cai M.Z., Huang X.** Solid-Phase Organic Synthesis of Vinyl-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles Using Polymer-Bound α -Selenopropionic Acid. *Synth. Commun.*, 2008, 38, 4240–4249. DOI: 10.1080/00397910802324518
51. **Wang Y.G., Xu W.M., Huang X.** Selenium-Based Safety-Catch Linker: Solid-Phase Synthesis of Vinyl-Substituted Oxadiazoles and Triazoles. *J. Comb. Chem.*, 2007, 9, 513–519. DOI: 10.1021/cc0700187.
52. **Brown B.J., Clemens I.R., Neesom J.K.** Diisopropylcarbodiimide: A Novel Reagent for the Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles on Solid-Phase. *Synlett*, 2000, 1, 131–133. DOI: 10.1002/9780470187975.ch3.
53. **Lutun S., Hasiak B., Couturier D.** Efficient Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles under Mild Conditions. *Synth. Commun.*, 1999, 29(1), 111–116. DOI: 10.1080/00397919908085741.
54. **Fang T., Tan Q.T., Ding Z.W., Liu B.X., Xu B.** Pd-Catalyzed Oxidative Annulation of Hydrazides with Isocyanides: Synthesis of 2-Amino-1,3,4-oxadiazoles. *Org. Lett.*, 2014, 16, 2342–2345. DOI: 10.1021/ol5006449.
55. **Liu T., Fu H.** Copper-Catalyzed Synthesis of N-Heterocyclic Compounds. *Synthesis*, 2012, 44, 2805–2824. DOI: 10.1055/s-0032-1316763; Art ID: SS-2012-E0420-R.
56. **Giri R., Thapa S.** Copper-Catalyzed Cross-Couplings of Organometallic Reagents with and without Assistance from PN Ligands. *Synlett*, 2015, 11, 709–715. DOI: 10.1055/s-0034-1380121.
57. **Daugulis O., Do H.-Q., Shabashov D.** Palladium- and Copper-Catalyzed Arylation of Carbon-Hydrogen Bonds. *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1074–1086. DOI: 10.1021/ar9000058.
58. **Murty M.S.R., Pentala R., Buddana S.K., Prakasham R.S., Das P., Polepalli S., Jain N., Bojja S.** *Med. Chem. Res.*, 2014, 23, 4579–4594. DOI: 10.1007/S00044-014-1025-X.
59. **Guin S., Ghosh T., Rout S.K., Banerjee A., Patel B.K.** Cu(II) Catalyzed Imine C-H Functionalization Leading to Synthesis of 2,5-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles. *Org. Lett.*, 2011, 13(22), 5976–5979. DOI: 10.1021/ol202409r.
60. **Hachiya H., Hirano K., Satoh T., Miura M.** Nickel-Catalyzed Direct CH Arylation and Alkenylation of Heteroarenes with Organosilicon Reagents. *Angew. Chem.*, 49(12), 2202–2205 DOI: 10.1002/anie.200906996.
61. **Zhang C., Jiao N.** Pd-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unprotected Indoles Activated by Bronsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(26), 8909–8911. DOI: 10.1021/ja103668q.
62. **Hachiya H., Hirano K., Satoh T., Miura M.** Copper-Mediated Annulative Direct Coupling of o-Alkynylphenols with Oxadiazoles: A Dehydrogenative Cascade Construction of Biheteroaryls. *Org. Lett.*, 2011, 13(12), 3076–3079. DOI: 10.1021/ol200975j.
63. **Bouarfa S., Graßl S., Ivanova M., Langlais T., Bentabed-Ababsa G., Lassagne F., Erb W., Roisnel T., Dorcet V., Knochel P., Mongin F.** Copper- and Cobalt-Catalyzed Syntheses of Thiophene-Based Tertiary Amines. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, 2019(20), 3244–3258. DOI: 10.1002/ejoc.201900276.
64. **Schwärzer K., Tüllmann C.P., Graßl S., Górska B., Brocklehurst C.E., Knochel P.** Functionalization of 1,3,4-Oxadiazoles and 1,2,4-Triazoles via Selective Zincation or Magnesiation Using 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl Bases. *Org. Lett.*, 2020, 22, 1899–1902. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00238.
65. **Kushwaha D., Tiwari V.K.** Click Inspired Synthesis of 1,2,3-Triazole-linked 1,3,4-Oxadiazole Glycoconjugates. *J. Heterocycl. Chem.*, 2017, 54(4), 2454–2462. DOI: 10.1002/slct.201700347.
66. **Ainsworth C.** The Chemistry of Isocyanates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 77(5), 1148–1150. DOI: 10.1021/ja01610a019.
67. **Polshettiwar V., Varma R.S.** Greener and expeditious synthesis of bioactive heterocycles using microwave irradiation. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 879–883. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.11.165.



68. Dong Z., Wu Z., Zhang Q., Xu Y., Lu G.P. 2-(1,2,4-Triazole-5-Yl)-1,3,4-Oxadiazole as a Novel Building Block for Energetic Materials. *Front. Chem.*, 2022, 10, 1–11. DOI: 10.3389/fchem.2022.996812.
69. Frederico Rozada A.M., Maçon C., Santos J.L.A., Ferreira R.M., da Motta Dacome M.L.F., Mendes R.P., Vicente Seixas F.A., Caleffi K., Basso E.A., de Freitas Gauze Bandoch G. Synthesis and antimicrobial evaluation of hybrids methoxynaphthalene-N-acylhydrazones/1,3,4-oxadiazoles. *Future Med. Chem.*, 2025, 17(8), 885–898. DOI: 10.1080/17568919.2025.2491292.
70. Andriato P.M., Baldin V.P., de Almeida A.L., Sampiron E.G., de Vasconcelos S.S.N., Caleffi-Fercioli K.R., Scodro R.B.L., Meneguello J.E., Maigret B., Kioshima É.S., Cardoso R.F. 1,3,4-oxadiazoles with effective anti-mycobacterial activity. *Lett. Appl. Microbiol.*, 2025, 78(3), ovaf029. DOI: 10.1093/lambio/ovaf029.
71. Giray B., Kaya N., Fiabane M., Buyuk A.S., Küçük H.B., Sardas S., Mori M. Biological Evaluation and Computational Modelling Studies on N-acyl Hydrazone and 2,5-Substituted 1,3,4-Oxadiazole Derivatives as Non-toxic Antimicrobial Agents. *Curr. Pharm. Des.*, 2025, Feb 6. DOI: 10.2174/0113816128361524250131110036.
72. Wang G., Tan Y., Zou H., Sui X., Wang Z., Satz A.L., Kuai L., Su W., Zhang Q. DNA-Compatible Cyclization Reaction to Access 1,3,4-Oxadiazoles and 1,2,4-Triazoles. *Org. Lett.*, 2024, 26(7), 1353–1357. DOI: 10.1021/acs.orglett.3c04240.
73. Le H.T., Do K.M., Nguyen Q.P., Doan C.N.M., Nguyen N.A., Phan T.T., Tran X.T.C., Ha Q.T.K., Tran Q., Morita H., Bui H.T.B. Syntheses and Cytotoxicities of Quinazolinone-Based Conjugates. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 2024, 72(1), 61–67. DOI: 10.1248/cpb.c23-00674.
74. Kumar G., Kumar R., Mazumder A., Salahuddin, Kumar U. 1,3,4-Oxadiazoles as Anticancer Agents: A Review. *Recent Pat. Anticancer Drug Discov.*, 2024, 19(3), 257–267. DOI: 10.2174/1574892818666230727102928.
75. Ilovaisky A.I., Scherbakov A.M., Miciurov D., Chernoburova E.I., Merkulova V.M., Bogdanov F.B., Salnikova D.I., Sorokin D.V., Krasil'nikov M.A., Bozhenko E.I., Zavarzin I.V., Terent'ev A.O. Secosteroid - 1,3,4-oxadiazole hybrids: Synthesis and evaluation of their activity against hormone-dependent breast cancer cells. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 2025, 251, 106745. DOI: 10.1016/j.jsbmb.2025.106745.
76. Kayukova L., Bismilda V., Turgenbayev K., Uzakova A., Baitursynova G., Jussipbekov U., Mukanova M., Chingissova L., Dyussembayeva G., Borsynbayeva A., Yerlanuly A., Auyezov A. β -Aminopropioamidoximes derivatives as potential antitubercular agents against anthropozoonotic infections caused by *Mycobacterium tuberculosis* and *Mycobacterium bovis*. *Vet. World*, 2025, 18(3), 731–745. DOI: 10.14202/vetworld.2025.731-745.
77. Volynets G.P., Gudzera O.I., Usenko M.O., Gorbatuk O.B., Bdzhola V.G., Kotey I.M., Balanda A.O., Prykhod'ko A.O., Lukashov S.S., Chuk O.A., Skydanovych O.I., Yaremchuk G.D., Yarmoluk S.M., Tukalo M.A. Probing the Molecular Basis of Aminoacyl-Adenylate Affinity with *Mycobacterium tuberculosis* Leucyl-tRNA Synthetase Employing Molecular Dynamics, Umbrella Sampling Simulations and Site-Directed Mutagenesis. *J. Mol. Recognit.*, 2025, 38(2), e3110. DOI: 10.1002/jmr.3110.
78. Babaei D., Saeedian Moghadam E., Navidpour L., Amini M. The Most Up-to-Date Advancements in the Design and Development of Urease Inhibitors (January 2020–March 2024). *J. Agric. Food Chem.*, 2025, 73(7), 3795–3815. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c07972.
79. Erdogan A., Ozhan Y., Sipahi H., Gurdal E.E., Sippl W., Koksal M. iNOS/PGE2 inhibitors as a novel template for analgesic/anti-inflammatory activity: Design, synthesis, in vitro biological activity and docking studies. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 2024, 357(12), e2400238. DOI: 10.1002/ardp.202400238.
80. Vardan S., Smulyan H., Mookherjee S., Eich R. Pharmacological Properties of New Vasodilators. *Clin. Pharmacol. Ther.*, 1983, 34(3), 290–6. DOI: 10.1038/clpt.1983.170.
81. Schlecker R., Thieme P.C. The synthesis of antihypertensive 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenoxypropanolahines. *Tetrahedron*, 1988, 44, 3289–3294. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85962-7.
82. Ogata M., Atobe H., Hushida H., Yamamoto K. New Antibiotics from Streptomyces Species. *J. Antibiot.*, 1971, 24, 443–451. DOI: 10.7164/antibiotics.24.443.
83. Liu F., Luo X.Q., Song B.A., Bhadury P.S., Yang S., Jin L.H., Xue W., Hu D.Y. Synthesis and antifungal activity of novel sulfoxide derivatives containing trimethoxyphenyl substituted 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole moiety. *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, 16(7), 3632–3640. DOI: 10.1016/j.bmc.2008.02.006.



84. Ajani O.O., Iyaye K.T. Recent advances on oxadiazole motifs: Synthesis, reactions and biological activities. *Mediterr. J. Chem.*, 2020, 10(5), 418–452. DOI: 10.13171/mjc10502005121200ooa.
85. Chaves J.D.S., Tunes L.G., Franco C.H., Francisco T.M., Corrêa C.C., Murta S.M.F. Novel gold(I) complexes with 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione and phosphine as potential anticancer and antileishmanial agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, 127, 727–739. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.10.052.
86. Biju C.R., Ilango K., Prathap M., Rekha K. Design and Microwave-assisted Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives for Analgesic and Antiinflammatory Activity. *J. Young Pharm.*, 2012, 4, 33–37. DOI: 10.4103/0975-1483.93576.
87. Lin Y., Li Y., Zhan X. Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4245–4272. DOI: 10.1039/c2cs15313k.
88. O'Neill M., Kelly S.M. Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 566–584. DOI: 10.1002/adma.201002884.
89. Priyanka B., Anusha V., Bhanuprakash K. Toward Designing Efficient Multifunctional Bipolar Molecules: DFT Study of Hole and Electron Mobilities of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(22), 12251–12261. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04504.
90. Prabhu D.D., Kumar N.S.S., Sivadas A.P., Varghese S., Das S. Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(43), 13070–13080. DOI: 10.1021/jp305349h.
91. Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V. Synthesis and crystal structure of novel fluorescent 1,3,4-oxadiazole-containing carboxylate ligands. *J. Mol. Struct.*, 2018, 1157, 374–380. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.12.043.
92. Mikhailov I.E., Artyushkina Yu.M., Dushenko G.A., Mikhailova O.I., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. Spectral Luminescent Properties of 2-Aryl-5-(2,6-dimethoxyphenyl)-1H-1,3,4-oxadiazoles. *Russ. J. Gen. Chem. [ZhOKh]*, 2018, 88(2), 342–345. DOI: 10.1134/S107036321802024X (in Russian).
93. Chen F., Zhang W., Tian T., Bai B., Wang H. Substituent Effects on Intramolecular Charge Transfer of Symmetric Methoxy-Substituted Bi-1,3,4-oxadiazole Derivatives. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 8399–8407. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b08845.
94. Chen F., Zhang W., Tian T., Bai B. The effect of molecular structure on intramolecular charge-transfer in 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2019, 377, 309–317. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.04.011.
95. Mayder D.M., Tonge C.M., Hudson Z.M. Thermally Activated Delayed Fluorescence in 1,3,4-Oxadiazoles with π -Extended Donors. *J. Org. Chem.*, 2020, 85(17), 11094–11103. DOI: 10.1021/acs.joc.0c00908.
96. Lin L., Wang D., Chen S.-H., Wang D.-J. A highly sensitive fluorescent chemosensor for selective detection of zinc (II) ion based on the oxadiazole derivative. *Spectrochim. Acta Part A*, 2016, 4, 856–889. DOI: 10.1016/j.saa.2016.11.053.
97. Liang Y., Zhang R., Jiang F. Theoretical study on the structures and electronic spectra of novel quinoid 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2008, 848(1-3), 1–8. DOI: 10.1016/J.THEOCHEM.2007.09.011.
98. Kwon D.Y., Lee G.H., Kim Y.S. Study of an Oxadiazole Derivative for a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, 15, 7828–7831. DOI: 10.1166/jnn.2015.11192.
99. Zhou J.-A., Tang X.-L., Cheng J., Ju Z.-H. An 1,3,4-oxadiazole-based OFF-ON fluorescent chemosensor for Zn^{2+} in aqueous solution and imaging application in living cells. *Dalton Trans.*, 2012, 41, 10626–10632. DOI: 10.1039/c2dt30852e.
100. Kurowska A., Zassowski P., Kostyuchenko A., Zheleznova Yu. Effect of donor to acceptor ratio on electrochemical and spectroscopic properties of oligoalkylthiophene 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 30261–30276. DOI: 10.1039/C7CP05155G.
101. Hernandez-Ainsa S., Barbera J., Marcos M., Serrano J.L. Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. *Macromolecules*, 2012, 45, 1006–1015. DOI: 10.1021/ma202051c.

Received 12.05.2025

Approved 26.05.2025

Accepted 11.06.2025



Scientific article

UDC 546.722/723-44

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-112-119

ALKALI METAL DIFFUSION IN FERRITIC SYSTEMS

A. N. Dvoretskaya, L. G. Anikanova, T. N. Sudzilovskaya, N. V. Dvoretskii

Alexandra Nikolaevna Dvoretskaya, Student; **Lyubov Germanovna Anikanova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Tatiana Nikolaevna Sudzilovskaya**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Nikolay Vitalievich Dvoretskii**, Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr., dvoretskayaaleksandra@mail.ru, anikanoval@mail.ru

Keywords:
potassium monoferrite,
hematite, solid-phase
interaction, polyferrites
with β -alumina and
 β'' -alumina structure

Abstract. The paper considers the mechanism of solid-phase interaction of potassium monoferrite with hematite. The authors assigned the role of iron oxide as a matrix for the creation of further structure of the catalyst. For the experiment the authors prepared pill samples of potassium monoferrite and haematite. The pills were placed in a special clamp and heat-treated. We investigate the mechanism of solid-phase interaction in the $KFeO_2$ - Fe_2O_3 system by the artificial mark method.

We used the q parameters calculated from XRD data to assess the ratio of products of the solid-phase interaction between potassium monoferrite and haematite. The article presents a bar chart of the parameters $q[\beta''(0111)]$, $q[\beta(017)]$ and $q[Fe_2O_3(110)]$ as a function of the depth of potassium penetration into the haematite volume. Analysis of the structures of haematite and potassium polyferrites suggests that alkali metal ions diffuse into the haematite lattice. In the polyferrite formed, the movement of cations continues between blocks of composition $\{Fe_{11}O_{17}\}$. K^+ ions occupy the correct positions in the lattice of the formed polyferrite. A layer rich in potassium β'' -polyferrite is located closer to the pill contacts boundary. During the removing of the pills from the contact boundary, there is a formation of alkali metal polyferrites with β'' -alumina and β -alumina structures. The distance from the contact boundary of the pills increases with decreasing of the content of β'' -polyferrite following by increasing of the proportion of β -phase. The polyferrites formed are essentially solid electrolytes capable to ensure the transportation of alkali metal ions through specific channels in the polyferrite structure.

The paper presents the dependence of the factor $f(\beta'')$ on the degree of transformation of potassium monoferrite into polyferrites during heat treatment of $KFeO_2+2Fe_2O_3$ mixtures at 1150 K. It also describes the ratio of β - and β'' -phases in the products of ferrite formation. As the degree of transformation is increasing, the $f(\beta'')$ decreases, reaching a certain ratio of β - to β'' -polyferrites. In this case the energy of coherent coupling of the β - and β'' -phases ensures rapid stabilisation.

For citation:

Dvoretskaya A.N., Anikanova L.G., Sudzilovskaya T.N., Dvoretskii N.V. Alkali metal diffusion in ferritic systems // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 112-119.
URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>



Introduction

The promoted catalyst used for the process of dehydrogenation of ethylbenzene to styrene is a ferrite system. Potassium β'' -polyferrite is one of the key components of this catalyst. It is in dynamic equilibrium with potassium monoferrite as well as magnetite [1-6]. Potassium polyferrite with a β'' -alumina type structure ($K\text{-}\beta''\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a key component of the promoted iron-oxide catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. Its properties make it a basic component of a catalytic system [1-3].

Potassium-promoted iron oxides are the most widely used catalysts for the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. In addition to potassium, other additives are also added to the catalyst for various purposes to enhance its catalytic properties and the stability of the catalyst. Chromium (Cr) and vanadium (V) are two traditionally used promoters. Chromium is widely used as a structure stabiliser. However, vanadium can increase the selectivity for styrene, but negatively affects the stability and activity of the catalysts. Since the effects of these two promoters are opposite, we studied the effect of these metals on the phase composition of the catalyst products [7].

Industrial catalysts have disadvantages such as chromium toxicity, deactivation due to potassium loss and coke deposition. In this study, the authors investigated the effect of magnesium on the properties of iron-oxide promoted catalyst. Magnesium compounds affect the crystal size, number of defects, and recoverability of iron oxides. These effects caused significant differences in the activity, selectivity, and stability of the catalysts. The catalyst with $Mg/Fe = 0.09$ ratio, consisting of hematite, MgO , and magnesium ferrite aggregates, showed high yield and is the most promising for industrial application [8].

The deactivation of an industrial Fe-K catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene was studied in [9]. The results showed that regeneration of the used catalyst by coke combustion can increase its activity. Nevertheless, after a short reaction time, the activity decreases to the level of the used catalyst. The analysis results showed that coke formation, catalyst sintering, and potassium loss were not the cause of catalyst deactivation. However, the main causes of deactivation were migration and uneven redistribution of potassium, as well as reduction of Fe^{3+} ions.

Researchers [10] examined the effect of neodymium, lanthanum, aluminium, and zirconium on the textural and catalytic properties of hematite – the main component of the catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. The alloying elements increased the catalytic activity per unit area of hematite, except for aluminium, which acted only as a textural promoter. The selectivity was decreased by zirconium and lanthanum, while other alloying elements did not affect this parameter. The neodymium-containing catalyst showed high activity and selectivity and was able to operate up to 530 °C without deactivation.

The authors synthesised mixed polyferrites of the β'' -alumina type containing dopants of rare earth elements. The authors examined the mechanism of alkaline promoter stabilisation upon doping of mixed potassium-cesium polyferrites with rare earth element oxides. The requirements for the alloying agent have been formulated [11].

Potassium-containing ferritic systems have a variety of applications. They are the active phase of promoted iron-oxide catalysts for the dehydrogenation of olefinic and alkylaromatic



hydrocarbons, which are related to multiton petrochemical processes, and are also used as solid electrolytes. However, the mechanism of polyferrite formation, the direction and type of diffusion of components during solid-phase interaction are practically not studied.

The purpose of this study is to determine the mechanism of solid-phase interaction of potassium monoferrite with hematite.

Main body

Potassium monoferrite was prepared by calcination of mixtures of potassium carbonate and hematite in a molar ratio of 1:1. We conducted the heat treatment in a muffle furnace at 700 °C for 4 h. We cooled the obtained monoferrite in the desiccator and then moulded it into tablets of 42 mm diameter and 12 mm height under 80-100 bar pressure. Haematite tablets were prepared in a similar manner. The horizontal surfaces of the hematite and potassium monoferrite tablets were polished and carefully aligned. The initial interface was fixed with an inert marker using a 0.2 mm silver wire. The tablets were pressed tightly together using a special device that provided a constant pressing force of 10 bar. The folded tablets were heat-treated at 750 °C for 6-8 h. After cooling, the sintered tablets were cut along the original contact boundary on a Secotom cutting device, which provides a high precision cut in thickness. Then, cuts were made on either side of the original contact boundary. The depth of potassium penetration into the haematite volume was estimated by atomic absorption spectroscopy. The phase analysis of the obtained slice samples was determined by X-ray diffractometry on a DRON instrument using Co Ca radiation. The compounds were identified by peak intensities using PDF2 ICDD databases.

Hematite is the basis for the preparation of industrial catalysts for the dehydrogenation of olefinic and alkylaromatic hydrocarbons. The structure of iron oxide can be seen as a distorted NaCl structure; the each of the ions is replaced by a combination of Fe_2O_3 . Oxygen forms the densest two-layer packing; Fe^{+3} ions occupy 2/3 of octahedral cavities.

The groups of three oxygen ions form a common surface of three adjacent octahedra, and each of these octahedra is bonded to the same iron couple (Fig. 1).

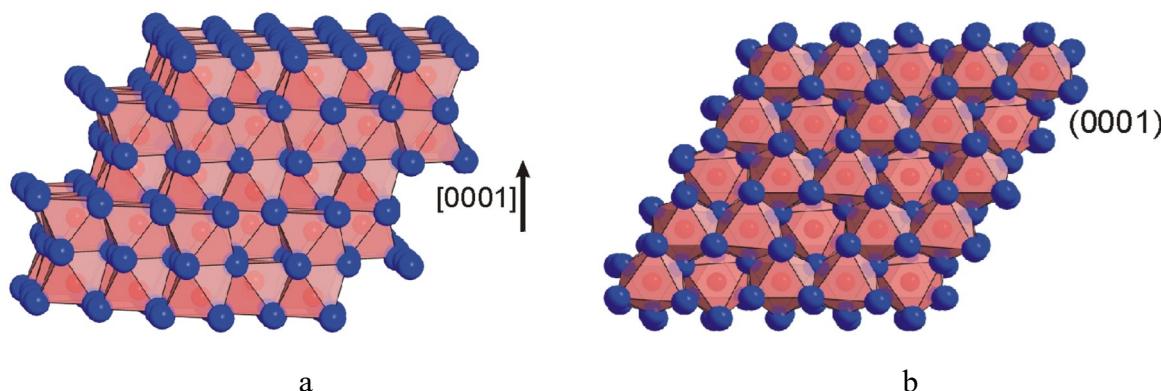


Fig. 1. Hematite a) slightly angled side view of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111), b) top view of two different sublayers of iron $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111).

The pairs of occupied octahedrons, interchanging with unoccupied one, create helical axes B1, characterising the so-called corundum packing moiety. Haematite crystallises in the



3m class of trigonal syngony. Their spatial group is R-3c. The layers of oxygen atoms are slightly closer due to the large electrostatic attraction between iron cations and oxygen anions compared to their arrangement in the ideal hexagonal densest packing. At the same time, iron ions are displaced towards the (0001) plane: they alternately occupy places approximately at heights equal to $\frac{1}{3}$ and $\frac{2}{3}$. Therefore, the ratio of c/a axes differs from the ideal one (1.33) and makes 2.72. The lattice parameter along the c-axis is 0.137 nm [12].

The plane (0001) has the highest packing density, where Fe^{3+} and O^{2-} ions are packed layer by layer. In particular, the packing density of Fe^{3+} and O^{2-} is 9.11 nm^{-2} and 13.8 nm^{-2} , respectively. The packing density in the (1010) plane for ions, on the contrary, is 2.89 nm^{-2} and 5.78 nm^{-2} . Figure 2 shows the detailed crystal structure of Fe_2O_3 .

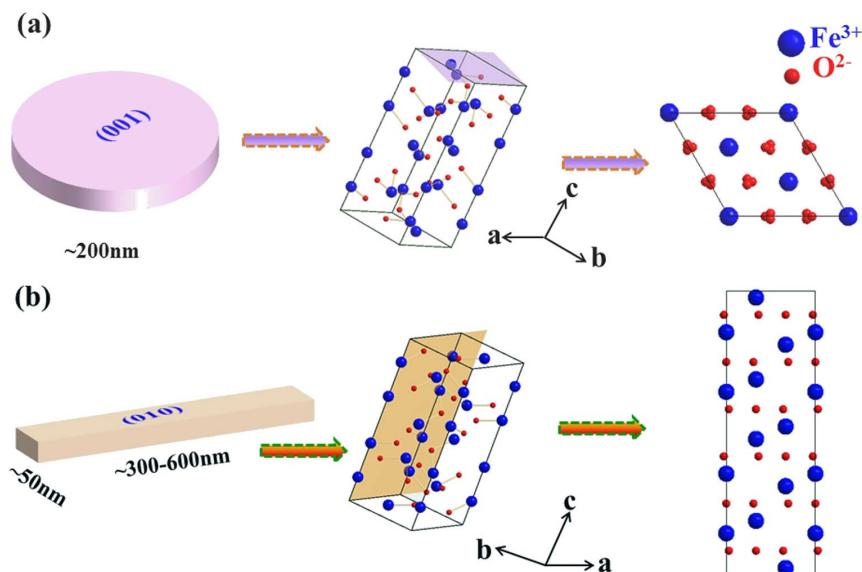


Fig. 2. Structure of hematite: (a) in plane (0001) and schematic structure of hematite projected along {0001}, (b) in plane (1010) and schematic structure of hematite projected along {1010}. Fe_2O_3 crystallographic information file (by the NIST/FIZ FindIt database) [13].

The study of the mechanism of solid-phase interaction in the $\text{KFeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system by the artificial labelling method indicates unilateral diffusion of potassium ions into the hematite lattice. It is coupled with the formation of potassium polyferrites $\text{K-(}\beta+\beta'\text{)}\text{Fe}_2\text{O}_3$ in the layers close to the contact boundary of the tablets. Indeed, the ratio of β' - and β -phases decreases with distance from the contact boundary according to XRF data.

We used the q parameters calculated from XRD data to assess the ratio of products of the solid-phase interaction between potassium monoferrite and haematite according to the equations:

$$q[\beta''(0111)] = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]} \quad (1)$$

$$q[\beta(017)] = \frac{I[\beta(017)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]} \quad (2)$$

$$q[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)] = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]} \quad (3)$$



Fig. 3 shows the bar diagram of parameters $q[\beta'(0111)]$, $q[\beta(017)]$ and $q[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]$ (heat treatment time 360 min, $T=750^\circ\text{C}$) as a function of the depth of potassium penetration into the haematite volume.

Moreover, no peaks related to the structure of monoferrite were detected in the diffractograms of the cuts. The experimental results confirm that the solid-phase interaction occurs due to one-way diffusion of alkali metal ions into the haematite structure. The diffusion seems to proceed as follows. First, alkali metal ions diffuse between coherent scattering regions (along interblock boundaries) in the hematite substructure.

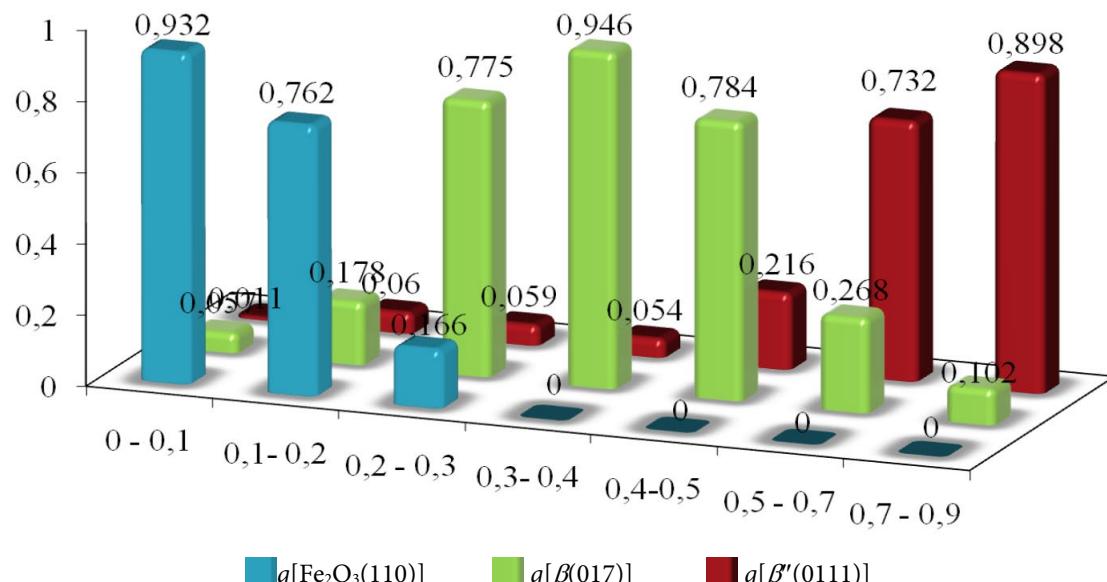


Fig. 3. Dependence of the cuttings composition (heat treatment time 360 min, $T=750^\circ\text{C}$) on the depth of potassium penetration into the haematite volume

However, this process does not lead to a solid-phase interaction proper. The diffusion of the same ions then proceeds at a deeper level into the hematite lattice. Considering the peculiarities of the Fe_2O_3 crystal structure, it can be assumed that the K^+ ion is introduced into the hematite structure in the (1010) plane. The density of Fe^{3+} and O^{2-} ions in it is 2.89 nm^{-2} and 5.78 nm^{-2} . It is the particular plane that is the least densely packed. The structure of hematite is rearranged into the structure of potassium polyferrite (Fig. 4).

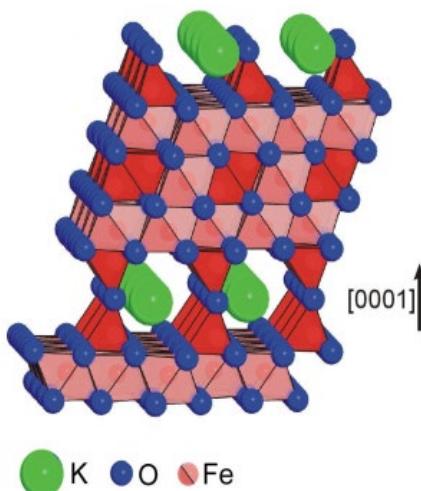


Fig. 4. Structure of potassium polyferrite



The unit cell of β'' -polyferrite contains three spinel-like blocks of composition $\{\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_{10}^{2+}\text{O}_{16}\}$ connected by a third-order helical axis. Each block is formed by four densely packed layers of oxygen ions. Some of the tetrahedral and octahedral voids in the block are occupied by Fe^{3+} ions. Fe^{2+} ions are located in octahedral voids adjacent directly to the planes separating the blocks.

Alkali metal polyferrites of the β'' -alumina type crystallise in layered structures. The spinel-like blocks in β'' -polyferrite are rotated 120° relative to each other.

The planes separating the blocks are not densely packed. They are only 70% filled with alkali metal ions and 82% filled with oxygen ions from the available positions. Such a low filling of the plane and a large width of the interblock space are the reason for the extremely high mobility of alkali metal ions. They can move freely in two directions within the conducting plane [14].

The analysis of the structures of haematite and potassium polyferrites suggests that alkali metal ions diffuse into the haematite lattice. In the polyferrite formed, the movement continues between blocks of composition $\{\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}\}$. K^+ ions occupy the correct positions in the lattice of the formed polyferrite. A layer rich in potassium β'' -polyferrite is located closer to the pill contacts boundary (Fig. 5).

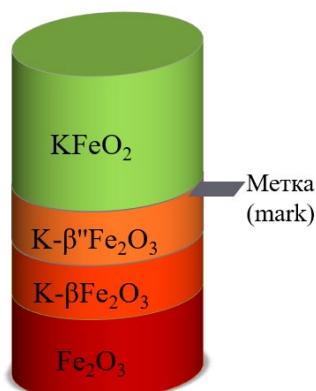


Fig. 5. Products of solid-phase interaction between hematite and potassium monoferrite

The chemical potential of potassium is high in the places of contact between monoferrite and haematite. It causes thermal dissociation of iron oxide. It is coupled with the formation of oxygen vacancies and an increase in the concentration of Fe^{2+} ions. Moreover, potassium ions have an ionising effect on the iron-oxygen bond. The lattice energy changes causing an increase in the chemical potential of oxygen in the solid phase. As a consequence, it causes the elimination of oxygen from the structure of iron oxide.

Polyferrites are formed in the process of solid-phase interaction in the potassium monoferrite-haematite system. They are essentially solid electrolytes and are able to provide transport of alkali metal through certain channels in the structure of polyferrite.

With increasing of the distance from the contact boundary of the pills, the content of β'' -polyferrite decreases. It also increases the proportion of β -phase.

Fig. 6 shows the dependence of the factor $f(\beta')$ on the degree of transformation of potassium monoferrite into polyferrites during heat treatment of $\text{KFeO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ mixtures at 1150 K. It describes the ratio of β - and β'' -phases in the products of ferrite formation,

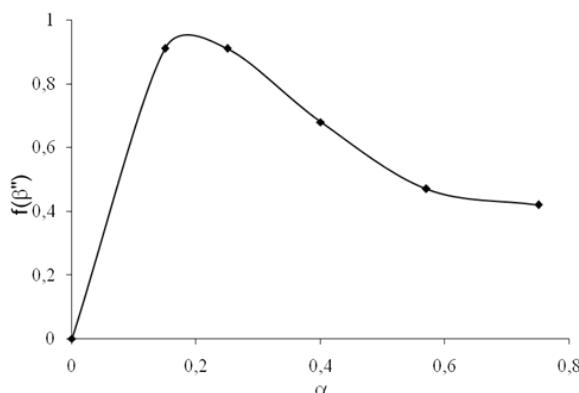


Fig. 6. Dependence of the factor $f(\beta'')$ on the degree of transformation of potassium monoferrite at temperature 1150 K

The parameter $f(\beta'')$ was calculated from the X-ray data according to Eq:

$$f(\beta'') = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)]} \quad (4)$$

According to Fig. 6, at the first stages of the reaction at low degree of monoferrite transformation a microheterogeneous mixture of potassium polyferrites with a high content of β'' -phase is formed. An increase in the degree of transformation leads to a redistribution of the polyferrite ratio. At the same time, the complexity of the occurring structural-energetic interactions in the $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$ system does not allow us to unambiguously interpret β'' -polyferrite as an intermediate product of β -polyferrite synthesis. Obviously, at the first stages β'' -phase is stabilised in the zones of local thermodynamic equilibria by an excess of non-interacting monoferrite. As the degree of transformation increases, $f(\beta'')$ decreases, reaching a certain ratio of β - to β'' -polyferrites. In this case, the stabilisation is most rapidly achieved by the energy of the coherent coupling of the β - и β'' -phases.

Conclusions

1. Solid-phase interaction in the system potassium monoferrite - haematite is performed as a result of one-way diffusion of potassium ions into the haematite lattice.
2. Polyferrites with the structure of β -alumina and β' -alumina are formed as they distance from the initial boundary, respectively.
3. Polyferrites are formed in the process of solid-phase interaction in the potassium monoferrite-hematite system. They are essentially solid electrolytes and are able to ensure the transportation of alkali metal through certain channels in the structure of polyferrite.

References

1. Dvoretckaya A.N., Anikanova L.G., Sudzilovskaya T.N., Malysheva Z.G., Dvoretsky N.V. Electrical conductivity of potassium polyferrite doped with doubly charged cations. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*, 2024, 5(2), 140-146. Available at: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5176/view> (accessed 24.12.2024).
2. Dvoretckaya A.N., Anikanova L.G., Dvoretckii N.V. Effect of the Precursor and Synthesis Regime on the Properties of Hematite for Preparing Promoted Iron Oxide Catalysts. *Catal. Ind.*, 2023, 15(2), 144–151. DOI: 10.1134/S2070050423020046



3. Lamberov A.A., Dementyeva E.V., Vavilov D.I., Kuzmina O.V., Gilmullin R.R., Pavlova E.A. The influence of ceric oxide on phase composition and activity of iron oxide catalysts. *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2012, 2(1), 28-33. Available at: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=16714> (accessed 24.12.2024).
4. Dvoretskii, N.V., Anikanova, L.G., Malyshева, Z.G. Types of active centers on surface of promoted iron oxide catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Tekhnol.*, 2018, 61(6), 61-68. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5658. Available at: <https://ctj-isuct.ru/article/view/416/251> (accessed 24.12.2024) (in Russian).
5. Kotarba, A., Rożek, W., Serafin, I. & Sojka, Z. Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: KFeO₂ and K₂Fe₂₂O₃₄, *Journal of Catalysis*, 2007, 247(2), pp. 238-244 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.009> (accessed 11.02.2024).
6. Joseph, Y., Ketteler, G., Kuhrs, C., Ranke, W., Weiss, W., Schlögl, R. On the Preparation and Composition of Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 18(3), pp. 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G.
7. Li Zh., Shanks B.H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2011, 405(1-2), 101-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.
8. do Carmo Rangel M., Mayer F.M., de Oliveira S.J., Marchetti S.G., Faita F.L., Ruiz D., Saboia G., Dagostini M.K., Morais J., Alves M.D.C.M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over magnesium-doped hematite catalysts. *Appl. Catal., A*, 2024, 669, 119514. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119514.
9. Shijie L., Tong C., Changxi M., Weimin Y., Zaiku X., Qingling C. Deactivation of the Industrial Catalyst for Ethylbenzene Dehydrogenation to Styrene. *Chin. J. Catal.*, 2008, 29(2), 179-184. Available at: <https://www.cjcatal.com/EN/Y2008/V29/I2/179> (accessed 12.12.2024).
10. de Souza Ramos M., de Santana Santos M., Gomes L. P., Albornoz A., do Carmo Rangel M. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2008, 341(1-2), 12-17. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.035.
11. Anikanova L.G., Dvoretskii N.V. Stabilization of Alkali Promoters in Structure of the Iron Oxide Dehydrogenation Catalysts. *Catal. Ind.*, 2016, 16(1), 29-36. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-29-36 (in Russian).
12. Shaskolskaya M.P. Crystallography. M.: Vysshaya Shkola, 1984, 376 p. (In Russian).
13. Chen M., Zhao E., Yan Q., Hu Z., Xiao X., Chen D. The Effect of Crystal Face of Fe₂O₃ on the Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1), 29381. Available at: <https://www.nature.com/articles/srep29381> (accessed 24.12.2024).
14. Anikanova L.G., Dvoretskii N.V. Distribution of alkaline promoters in the structure of iron-oxide dehydrogenation catalyst. *Catal. Ind.*, 2013, 5(1), 74-79. doi:10.1134/S2070050412040022.

Received 05.02.2025

Approved 03.03.2025

Accepted 17.03.2025

*Scientific article*

UDC 547.544+661.162.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-120-126

*Dedicated to the memory of Professor**Evgeny Mikhailovich Alov**on the occasion of his 75th anniversary*

SYNTHESIS OF NEW HERBICIDES FROM THE CLASS OF SULFONYLUREAS

A.A. Bulatov, S.A. Savinova, K.S. Sergeeva, M.A. Stepanenko, N.P. Gerasimova

Anton Alexandrovich Bulatov, Master's Student; **Svetlana Alexeevna Savinova**, Master's Student; **Ksenia Sergeevna Sergeeva**, Student; **Marina Anatolieva Stepanenko**, Student; **Nina Petrovna Gerasimova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Chemical Technology of Biologically Active Substances and Polymer Composites

Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; *gerasimovanp@ystu.ru*

Keywords:
CPCPs, sulfonylureas,
herbicides, cropCSM,
biological testing

Abstract. The authors first synthesised sulfonylurea derivatives incorporating 6-methyluracil and 1,3,4-thiadiazole fragments with 79-81 % yield. The authors conducted field tests of the obtained compounds to determine their herbicidal activity. As a result, the synthesised compounds exhibit a herbicidal activity (53%) close to that of Rubit (61%) and higher than that of Magnum herbicide (41%).

For citation:

Bulatov A.A., Savinova S.A., Sergeeva K.S., Stepanenko M.A., Gerasimova N.P. Synthesis of new herbicides from the class of sulfonylureas // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 120-126.
URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

Among chemical plant protection products (CPCPs), herbicides have a leading role. Weeds cause multifaceted harm to agriculture. They successfully compete with cultivated plants for light, nutrients, and water. Some types of weedy vegetation are a breeding ground for pests. For example, cereal flies (Swedish, Hessian, winter, etc.), which cause significant damage to cereal crops. Moreover, they occur on various species of wheatgrass and other weeds, which provide them with shelter and a source of food. Weeds make it difficult to do field work: tillage, plant care, harvesting. Furthermore, the admixture of weed seeds reduces the quality of the crop [1].

The purpose of this work is to synthesise new effective herbicides from the class of sulfonylureas (Fig. 1).

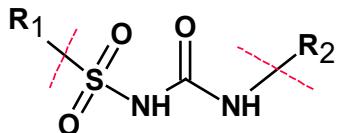


Fig. 1. General structural formula of sulfonylurea



In the 1970s of the 20th century, a new class of herbicides was obtained – sulfonylureas. They were previously known as anti-diabetic drugs.

Sulfonylurea derivatives demonstrate high herbicidal activity at rates 1-2 orders of magnitude lower compared to traditionally used herbicides [2]. They make up approximately 10% of the global herbicide market [3].

Their mechanism of action is very particular. They have an inhibitory effect on the enzyme acetolactate synthase (ALS). Indeed, the enzyme catalyses the biosynthesis of essential amino acids – leucine, isoleucine, and valine [4, 5]. Since there is no ALS in warm-blooded animals, drugs from the sulfonylurea class are safe for animals, fish, and birds [6].

Main body

The head of the Department of Organic Chemistry, Doctor of Chemical Sciences, Professor E.M. Alov was at the origin of synthesis of CPCPs at Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia. He was the first to discover the growth-stimulating activity of sulfonylalkylcarboxylic acids on cuttings of tea-hybrid rose [7]. Several compounds belonging to this class have been patented this year as growth stimulators for plants. Nowadays, field tests are being conducted on more than 10 cereals and legumes [8].

By using computer screening in the synthesis planning stage, the most promising compounds can be identified, saving considerable time and resources. To assess the potential biological activity, cropCSM programme was used. It allows us to predict the probability of activity or inactivity of a compound based on its structural formula. The work of cropCSM is based on analysing the relationship between structure and activity of substances from a training sample of more than 4000 biologically active compounds [9].

We input the formula of the compound under study into the programme. Then it was converted into the language programmed in cropCSM. The outputs presented predictions about herbicidal activity and toxicity. The cropCSM programme is available in an online version. A biological activity sample assay is provided as an illustration (Fig. 2).

Herbicidal Activity	Environmental Toxicity			Human Toxicity			SMILES
	Honey Bee Toxicity	Avian Toxicity	Minnow Toxicity	AMES Toxicity	Rat Acute Toxicity (LD50)	Rat Chronic Toxicity (LOAEL)	
Yes	No	No	2.269	No	1515.3	19.0	<chem>C1C(=C(N(C(N1[H])=O)[H])C)[S](N([H])C(=O)N([H])C2=NN=C(S2)C(F)(F)(=O)=O</chem>

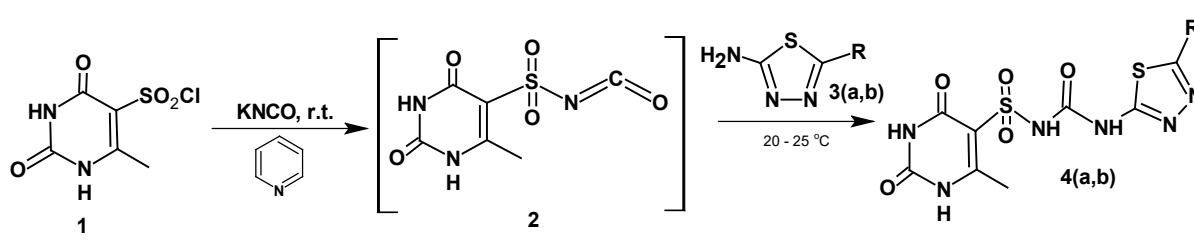
Fig. 2. cropCSM: prediction of herbicide activity

In this work, sulfonylurea has 6-methyluracil as the substituent R1 and 1,3,4-thiadiazole as R2 (Figure 1). This choice of substituents is due to high herbicidal activity of the pyrimidine base, and 1,3,4-thiadiazole is used in the continuous-acting herbicides sulfodiazole, thiazafluron, and tebuterone. The combination of these fragments in the molecule allows us to expect high biological activity [10].

There are several methods for the preparation of such substituted sulfonylureas: a) based on carbamates; b) based on urea derivatives; c) using phosgene [11-13]. This study showed that the best method for the obtaining was the one in which we used 6-methyluracil-5-sulfochloride



and potassium cyanate as starting compounds in the presence of pyridine using acetonitrile as solvent (Scheme 1). We then added amine as free base to the reaction mixture. After completion of the reaction, we treated the contents of the reactor with acetic acid and water. Then we isolated the target product (Scheme 1) [14]. Under these conditions, new sulfonylurea derivatives were synthesised in good yields of 79 - 81 %.



3, 4 a R = CH₃, b R = CF₃

Scheme 1

The structure of the synthesised compounds **4(a, b)** was confirmed by a combination of IR, NMR spectroscopy data.

Experimental part

We monitored the progress of the reaction by thin layer chromatography (TLC) on Silufol UV 254 plates in hexane-ethyl acetate (4:1) and dichloromethane-isopropanol-acetic acid (20:10:3) solvent systems. Detection of the TLC results was performed under UV light and using an iodine chamber. We determined the content of the main substance in the products by the potentiometric titration method on a laboratory ionometer I-160MI. We measured the melting point on an Electrothermal 1102D Mel-Temp melting point tester. We recorded IR spectra in reflected light on a Spectrum Two PerkinElmer spectrometer at 700-4000 cm⁻¹. We recorded NMR spectra on a Varian UNITY plus instrument with an operating frequency of 400 MHz for DMSO-*d*₆ solutions at 30 °C. We used the signals of residual solvent protons in ¹H NMR (δ H=2.50 m.d.) as a reference for the chemical shifts. We used the signal of tetramethylsilane as a marker.

General methodology for the obtaining of sulfonylureas

6-Methyluracil-5-sulfochloride (2 g, 0.009 mol) is mixed with potassium cyanate (1.12 g, 0.014 mol) and acetonitrile (20 mL). Pyridine (1.53 g, 1.56 mL, 0.019 mol) is added to the obtained suspension under vigorous stirring and stirred at 20-25 °C for 4-5 h (TLC control). Then 0.007 mol of amine **2(a,b)** (2-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole or 2-amino-5-trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazole) is added to the reaction mixture and stirring is continued for another 4-5 h (TLC control). After completion of the reaction, a 70% aqueous solution of acetic acid (2.86 g, 0.048 mol) and 20 mL of water are added dropwise to the resulting mixture. The obtained suspension is filtered after 30 min, the precipitate on the filter is washed with water, dried in air.

1-[(6-methyl-2,4-dioxo-1*H*-pyrimidine-5-yl)sulfonyl]-3-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)urea (4b). Yield is 79%. IR-spectrum, v/cm⁻¹: 1158, 1328 (SO₂), 1557 (NH), 1677 (C=O), 3444, 3027 (NH). NMR spectrum ¹H (400 MHz, δ, ppm): 2.48 (s, 3H, CH₃); 2.53(s, 3H, CH₃), 6.44(s, 1H, NH); 8.71(s, 1H, SO₂NH); 10.67 (br. s, 1H, NH); 10.94 (br. s, 1H, NH).



1-[(6-methyl-2,4-dioxo-1H-pyrimidine-5-yl)sulfonyl]-3-(5-trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazol-2-Yl)urea (4b). Yield is 81%. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 1132 (CF_3), 1131, 1324 (SO_2), 1657 (NH), 1717 (C=O), 3444, 3027 (NH). NMR spectrum ^1H (400 MHz, δ , ppm): 2.17 (s, 3H, CH_3), 6.35 (s, 1H, NH); 8.88 (s, 1H, SO_2NH); 10.67 (br. s, 1H, NH); 10.94 (br. s, 1H, NH).

Biological tests

We conducted biotesting of new potential herbicides according to the methodological recommendations by A.S. Golubev [15]. The scheme of the experiment is as follows: 1) control (no treatment – to determine biological efficacy); 2) reference (Rubit and Magnum); 3) solutions of newly synthesised compounds. We performed each variant in triplicate on 100x100 cm plots.

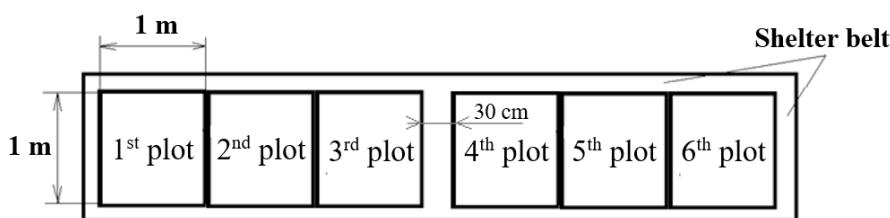


Fig. 3. Total and counted area of plots

We treated weeds in windless weather or in light winds (preferably up to 3 m/s). Since the experimental design involves different concentrations of the same sample, it is initially recommended to spray the plots with the lower application rate first, followed by the plots with the higher concentration. The spraying we conducted by replicates – first all plots of the 1st replicate, then all plots of the 2nd replicate, and so on.

The following evaluations are performed in herbicide efficacy trials:

- 1) Pre-treatment (quantitative analysis);
- 2) 7 days after treatment (quantitative analysis);
- 3) 14 days after treatment (quantitative analysis);
- 4) 21 days after treatment (weight analysis).

On the 7th day of testing, we recorded changes in the observation objects treated with the Standard and the studied drug: yellowing of the leaves appeared (Table 1).

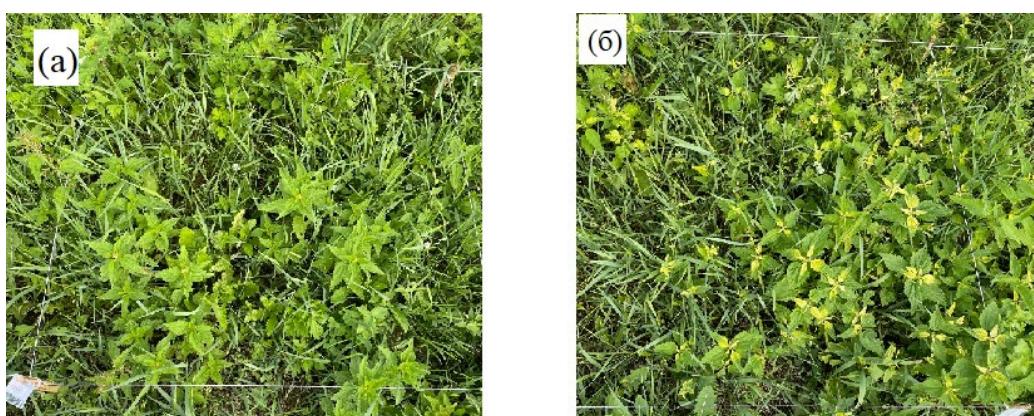
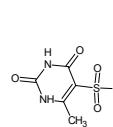
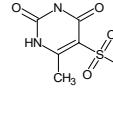


Fig. 4. Photos of the studied plants before the treatment with (a) compound 4b and after the treatment (b) compound 4b after 7 days.

**Table 1.** Impact of herbicides on total soil weediness (Yaroslavl Oblast, 2024)

Herbicide	Solution concentration	Record dates	Number of weed plants						Weight of weed plants						Biological efficiency of herbicide, %	
			Items			Decrease, % of control			g			Decrease, % of control				
			Repeat 1	Repeat 2	Repeat 3	Repeat 1	Repeat 2	Repeat 3	Repeat 1	Repeat 2	Repeat 3	Repeat 1	Repeat 2	Repeat 3		
	800 mg/l	14.07	478	496	473	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53.29	
		22.07	450	476	449	10.18	0	7.61	-	-	-	-	-	-		
		28.07	409	443	441	16.90	6.14	8.13	-	-	-	-	-	-		
		15.08	115	137	100	76.63	70.47	78.99	852	811	734	51.09	50.49	58.11		
	600 mg/l	14.07	505	487	479	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.23	
		22.07	486	469	462	2.99	2.94	11.11	-	-	-	-	-	-		
		28.07	458	450	432	6.91	4.66	10.00	-	-	-	-	-	-		
		15.08	203	191	164	58.74	58.84	65.54	875	940	893	49.77	42.61	46.13		
	800 mg/l	14.07	493	482	509	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45.2	
		22.07	474	464	489	5.39	2.52	-	-	-	-	-	-	-		
		28.07	444	440	469	9.76	6.78	2.91	-	-	-	-	-	-		
		15.08	142	173	184	71.14	62.72	61.34	886	917	993	49.14	44.02	43.32		
	600 mg/l	14.07	516	479	496	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31.92	
		22.07	505	466	479	0	2.10	1.44	-	-	-	-	-	-		
		28.07	479	444	456	2.64	5.93	5.00	-	-	-	-	-	-		
		15.08	280	257	299	43.09	44.61	37.18	1163	1128	1203	33.24	31.14	31.34		
Rubit	80 ml/10 l	14.07	498	481	499	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60.50	
		22.07	462	443	466	7.78	6.93	4.12	-	-	-	-	-	-		
		28.07	426	408	429	13.41	13.56	10.63	-	-	-	-	-	-		
		15.08	77	62	93	84.35	86.64	80.46	701	668	658	59.76	59.22	62.44		
Magnum	2 g / 3 l	14.07	507	486	491	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41.00	
		22.07	490	470	477	2.20	1.26	1.85	-	-	-	-	-	-		
		28.07	463	445	443	5.89	5.72	7.71	-	-	-	-	-	-		
		15.08	195	208	190	60.37	55.17	60.08	905	1156	967	48.05	29.43	44.81		
Water	-	14.07	506	479	492	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		22.07	501	476	486	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		28.07	492	472	480	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		15.08	492	464	476	-	-	-	1742	1638	1752	-	-	-		



We calculated the biological effectiveness of herbicides in relation to control using the formula: $E = \frac{K-B}{K \cdot 100}$, where: E is the biological effectiveness of the herbicide, %; K is the number or mass of weeds in the control, examples/m² or g/m²; B is the number or mass of weeds in the herbicide variant, examples /m² or g/m².

Conclusions

The authors synthesised new sulfonylurea derivatives containing heterocyclic fragments with a yield of 79-81%.

An experiment was conducted on weeds in the village Vyatskoye, Nekrasovsky district, Yaroslavl region, Russia. We introduced samples into the growth and development phase of plants at a rate of 600-800 mg/l. We used the following herbicides as standards: Rubit and Magnum. The reduction in the total number of weeds in the variant with the addition of 600 mg/l of herbicide **4b** was 47.23% (Table 1). An increase in the rate of use of the studied drug to 800 mg / l contributed to an increase in its effectiveness by an average of 6%. The efficiency of applying 800 mg/l of sample **4b** to the growth and development phase was high (up to 53.29%) and exceeded the efficiency of 2g/3l of the Magnum standard. The effectiveness of 800 mg/l of herbicide **4b** was close to the effectiveness level of 80 ml/10 l of the Rubit standard. Studies have shown that newly synthesised herbicides have a significant effect on the growth of weeds. According to a number of indicators, the new herbicides are superior not only to water as a control, but also to the Magnum analogue. Table 1 summarises the results of the field tests.

References

1. Dorozhkina L.A., Poddymkina L.M. Application of herbicides and growth regulators in plant protection: textbook. Moscow: MESKH, 2021, 206 p. (in Russian).
2. Kulikova N.A., Lebedeva G.F. Herbicides and ecological aspects of their use: textbook. Moscow: LIBROCOM Book House, 2010, 152 p. (in Russian).
3. Xie W., Peng C., Chen A., Wang H., Tholley M. S., Qian R., Lu S., Zhang W., Zhan, X. Synergistic adsorption and degradation of sulfonylurea herbicides by biochar-supported nano zero-valent iron composites in in-situ soil remediation. *Chem. Eng. J.*, 2024, 500, 156927. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156927.
4. Wei W., Zhou S., Cheng D., Li Y., Liu J., Xie Y., Li Y., Li Z. Design, synthesis and herbicidal activity study of aryl 2,6-disubstituted sulfonylureas as potent acetohydroxyacid synthase inhibitors. *Bioorg Med Chem Lett.*, 2017, 27(15), 3365-3369. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.06.007.
5. Xu Q., Gao Y., Sun Z., Shi J.R., Tang J.Y., Wang Y., Liu Y., Sun X.-W., Li H.-R., Lonhienne Th.G., Niu C.-W., Li Y.-H., Guddat L.W., Wang J.-G. Chemical Synthesis, Herbicidal Activity, Crop Safety, and Molecular Basis of *ortho*-Fluoroalkoxy Substituted Sulfonylureas as Novel Acetohydroxyacid Synthase Inhibitors. *J. Agric. Food Chem.* 2024, 72(41), 22595–22605. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c05201.
6. Tian T., Song D., Zhang L., Huang H., Li, Y. Facile and selective recognition of sulfonylurea pesticides based on the multienzyme-like activities enhancement of nanozymes combining sensor array. *J. Hazard. Mater.* 2024, 469, 133847. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133847.
7. Alov Ye.M., Novikov S.E., Moskvichev Yu.A., Nikiforov A.V., Kryukova G.G., Smirnova T.M., Berenev B.Ya., Nefedova M.A., Pat. USSR № 1806134, 1990.
8. Gerasimova N.P., Mukhomadiyeva Ye.V., Bulatov A.A., Varvarkin S.V., Khapova S.A., Kuz'micheva S.A. Pat. RF № 2836336, 2024.
9. Pires D.E., Stubbs K.A., Mylne J.S., Ascher D.B. cropCSM: designing safe and potent herbicides with graph-based signatures. *Briefings in Bioinformatics*, 2022, 23(2), 1-9. DOI: 10.1093/bib/bbac042.



10. **Melnikov N.N.** Pesticides. Chemistry, technology and application: Textbook for chemical specialities of universities. Moscow: Khimiya, 1987, 712 p. (in Russian).
11. **Wang H.-L., Li H.-R., Zhang Y.-C., Yang W.T., Yao Z., Wu R.J., Niu C.W., Li Y.H., Wang J.G.** Discovery of *ortho*-Alkoxy Substituted Novel Sulfonylurea Compounds That Display Strong Herbicidal Activity against Monocotyledon Grasses. *J Agric Food Chem.* 2021, 69(30), 8415-8427. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c02081.
12. **Zhang D., Hua X., Liu M., Wu C., Wei W., Liu Y., Li Z.** Design, synthesis and herbicidal activity of novel sulfonylureas containing triazole and oxadiazole moieties. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2016, 32, 607–614. DOI: 10.1007/s40242-016-6029-2.
13. **Hua X., Zhou S., Chen M., Zhang D., Liu M., Liu J., Li Z.** Design, synthesis and herbicidal activity of novel sulfonylureas containing tetrahydrophthalimide substructure. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2016, 32, 396–401. DOI: 10.1007/s40242-016-5480-4.
14. **Sheshenev A.Ye., Boltukhina Ye.V., Shkol'nikov N.V., Karakotov S.D.** Pat. RF № 2754708, 2021.
15. **Golubev, A.S., Makhankova T.A.** Methodological recommendations for conducting registration tests of herbicides; ed. by Academician of the Russian Academy of Sciences V.I. Dolzhenko. SPb.: FSBSI VIZR, 2020, 80 p. (in Russian).

Received 12.05.2025

Approved 28.05.2025

Accepted 10.06.2025



Scientific article

UDC 661.666.4

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-127-132

IDENTIFICATION OF THE MECHANISM OF POWDERY MATERIALS GRANULES FORMATION DURING WET GRANULATION IN A HIGH-SPEED ROTARY GRANULATOR

A. E. Lebedev¹, A. A. Murashov², I. S. Gudanov¹, A. A. Vatagin¹, D. S. Dolgin¹, F. S. Orlov¹

Anton Evgenievich Lebedev, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technical Machines and Equipment, ²**Anatoly Alexandrovich Murashov**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Mathematics; **Ilya Sergeevich Gudanov**, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Technical Machines and Equipment; **Alexander Alexandrovich Vatagin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technical Machines and Equipment; **Dmitry Sergeevich Dolgin**, Senior lecturer; ¹**Fedor Sergeyevich Orlov**, Postgraduate student.

¹Yaroslavl State Technical University, 88 Moskovsky prospekt, Yaroslavl, 150023, Russia, lae4444@mail.ru, goudanov@yandex.ru, vatagerr@bk.ru, dim_dol.94@mail.ru, orlov.frgu@yandex.ru

²Yaroslavl Higher Military School of Air Defence named after Marshal of the Soviet Union L. A. Govorov, 150001, Russia, Yaroslavl, Moskovsky prospekt, 28, alena.severyanka@mail.ru

Keywords:

carbon black, granulation, wet method, granule, formation mechanism, process stages

Abstract. The article concerns with the mechanism of carbon black granules formation during wet granulation by adding a special liquid binder additive to the dusting carbon black. The research describes a design of a vertical type laboratory granulation unit consisting of a drive, tripod, and frame. The main element of the frame is a shaft with pins mounted on it. As a result, we developed a methodology for conducting the experiment. The article provides a graph of the dependence of bulk density and power on the time of the process. It determines the following stages of the granulation process: wetting of dusting carbon black, granulation transition, stage of intensive granulation changes, stabilisation of granulation changes. In industrial granulators every stage has a distribution in accordance to the apparatus length. All these stages have different power characteristics.

For citation:

Lebedev A.E., Murashov A.A., Gudanov I.S., Vatagin A.A., Dolgin D.S., Orlov F.S. Identification of the mechanism of powdery materials granules formation during wet granulation in a high-speed rotary granulator // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, issue 2. pp. 127-132. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

Granulation is one of the most effective ways of compacting powdered materials. It is widely used in transport, mining, and construction engineering [1, 2]. This process is one of the most important stages in the production of carbon black (CB). Due to it CB commercial form is obtained – spherical granules with a diameter of 0.5-2.0 mm [3].



Carbon black is a dark-colored powder formed in the gas phase during thermooxidation or thermal pyrolysis of hydrocarbon raw materials. It accompanied by the decomposition of hydrocarbons into carbon and hydrogen under the high temperature. The main consumer of CB is the tire and rubber industries; CB is used as an active filler, especially in synthetic rubbers [4-9].

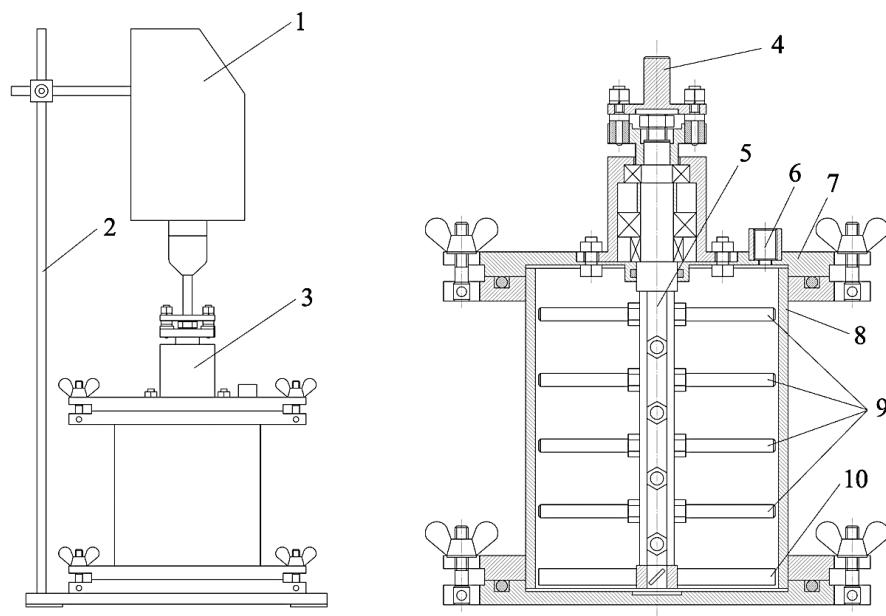
Currently, high-speed granulators with a rotating finger shaft are used in industry to produce granules by wet granulation method [4, 10-15]. It concerns with the introduction of binder component aqueous solution into the dusting CB.

Research problem statement

However, the widespread use of the granulation method does not provide improving the quality of commercial technical specifications. Moreover, there is no appropriate theory of wet granulation, and the mechanism of granule formation. Therefore, it is almost impossible to improve the efficiency of granulators, reduce the consumption of water and the binder component, increase the uniformity and quality stability of the resulting granular product in terms of bulk density, strength characteristics of granules, and granulometric composition. Identifying the mechanism of granule formation will address the problems mentioned above and improve the quality of finished products.

Materials and methods

To identify the mechanism of CB wet granulation and provide the formation of CB wet granulation theory, a pilot unit was developed. The scheme is shown in Fig. 1.



1 -drive; 2 -tripod; 3 -laboratory granulator; 4 -pin flexible coupling; 5 -shaft; 6 -pipe for feeding the binder solution; 7 -top cover; 8 -frame; 9 -fingers; 10 -paddle agitator

Fig. 1. Scheme of the laboratory unit

The following fixed parameters were adopted:

- CB – N660 in dusty form;
- the ratio of the binder additive solution to the dusting CB is 120 ml/100 g;



- the concentration of the aqueous solution of the binder additive is 0.2% by weight;
- the rotation speed of the mixer is 400 rpm;
- the gap between the frame and the rotor fingers is 2 mm.

For the initial dusting CB of the N660 grade, the bulk density was determined in accordance with the method [10] and was 146 kg/m³.

Experimental Part

We loaded 100 g of dusting CB into the granulator; the granulator rotor is placed inside the frame and fixed with clips on the top lid; 120 ml of a binder additive solution of a given concentration is poured into the frame; the agitator is turned on and the time from the start of operation is set. After the set time the motor is switched off; the rotor is taken out; the obtained product is poured into a metal tray and sent for drying in a drying chamber at a temperature of 120 °C for 24 h. After drying for the obtained product, a bulk density in accordance with the methods is determined [4, 10-15].

CB samples were run at 5-second intervals for the duration of the granulation process up to the moment of stabilisation of the product bulk density – further at 10-second intervals. For the purpose of statistical data processing, 3 samples were prepared for each time interval. The arithmetic average of the results of determining product bulk density corresponding to a certain duration of the process was taken as the result of measuring the parameters for 3 samples.

The experiment was conducted in the vertical position of the granulator. This approach to the implementation of the experiment simulates the process in each individual zone of the horizontal apparatus. Indeed, the process time for the vertical position conditionally corresponds to the length of the horizontal granulator. Moreover, the implementation of the process in a vertical position avoids the formation of stagnant zones in the granulator.

Results and Discussion

The graph in Fig. 2 clearly demonstrates the stages of the granulation process. Each stage is characterised by individual dependences of bulk density on process duration. They can be described as close to linear ones.

At the first stage of the process (up to 35 s inclusive), there is a linear increase in the bulk density of the material. The dependence of the current load on the agitator at the beginning of this stage is also characterised by a linear increase with reaching a plateau at the end. After the rotor stops, a multiphase system is observed at each point of the first stage – dusty CB with the potential presence of small-sized "germ" granules, an interphase layer consisting of waterlogged CB, and an aqueous solution of a binder additive, indicating the further proceeding of the wetting process.

At the second stage (from 35 to 40 s) of the process, the effect of a "granulation transition" is observed – the system inside the granulator completely transits into a single-phase (granule-like) state with an increased number of large fragments (Fig. 3). This effect shows the end of the wetting process – the aqueous solution of the binder additive completely passes into the associated state.



The dependences of the current load on the agitator and the bulk density of the material in this area indicate the abrupt and short-term nature of this transition. One of the explanations for the "granulation transition" is the achievement of a critical content of small-sized "germ" granules in the mass of the material. The use of the existing method of analysing the granulation composition does not allow us to determine the content of such granules – sieves are clogged with a large amount of dusty CB. Therefore, it is necessary to develop a special method for analysing the granulation composition with an emphasis on determining the content of small granules with a high content of dusty CB.

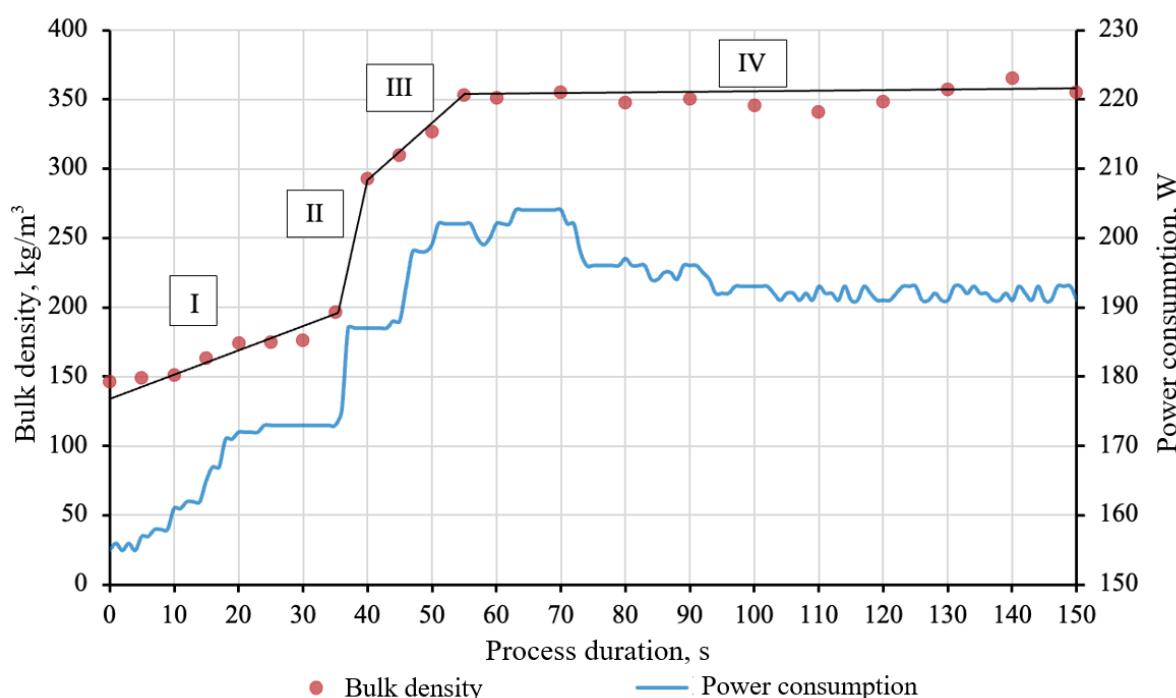


Fig. 2. The dependence of the bulk density of the samples and the current load on the agitator on process duration

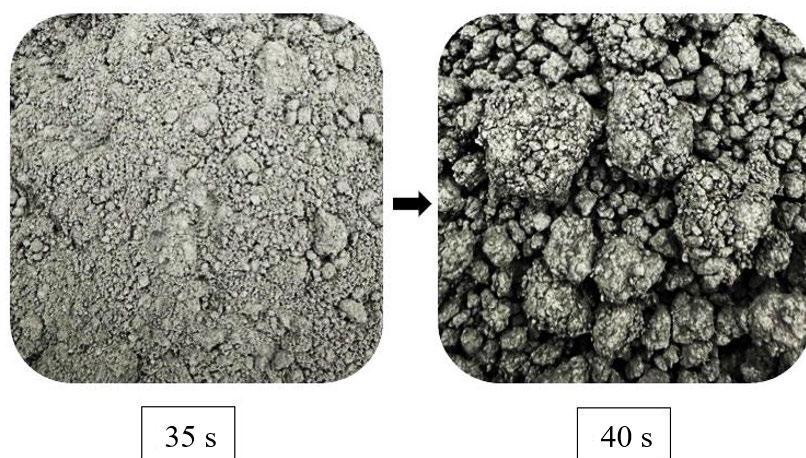


Fig. 3. Changing the structure and shape of the granular mass at the second stage of the process

The effect of the "granulation transition" is also confirmed by a sharp increase in the current load on the agitator, resulting from a sharp increase in the resistance of the material during the transition to a granular form.



However, detailed examination of the granulation mass obtained at 40 c shows the structure of large fragments as the clumped granules of smaller sizes.

At the third stage (from 40 to 55 s) of the process, there is a decrease in the intensity of bulk density increase. Provided the wetting process is completed in stage II, the change of this characteristic together with the increase of lustre on the granule surface indicate the processes of granule compaction and grinding, redistribution of granulometric composition through the destruction of larger fragments, and reduction of the average diameter (Fig. 4). The observed increase in the current load on the agitator in this time interval is due to a change in the characteristics of granules subjected to fracture, abrasion, and grinding. As the process proceeds, progressively less uncompacted brittle granules remain in the system. The sources for such changes are increasingly stronger granules, requiring more energy to deform if the intensity of granulation redistribution within the system is maintained.

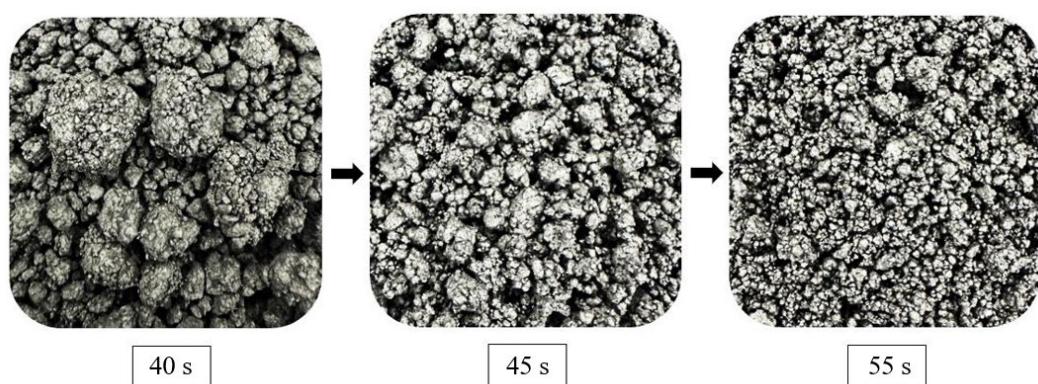


Fig. 4. Changing the structure and shape of the granular mass at the second stage of the process

The final stage IV is not definitively interpreted. On the one hand, the value of the bulk density, according to the approximating line, increases as the process proceeds. On the other hand, this increase does not exceed the convergence value for the standard method for determining this indicator. The current load on the agitator is reduced to the stabilisation of this indicator from 95 C. The absence of significant visual changes in the material (Fig. 5), changes in bulk density and current load on the agitator indicates stabilisation of the system inside the granulator. Therefore, the intensity of granulation changes is significantly reduced.

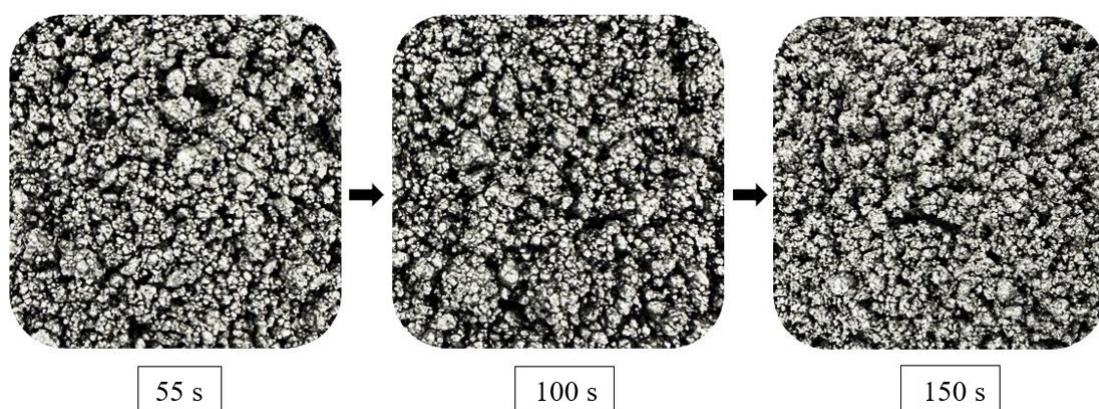


Fig. 5. Changing the structure and shape of the granular mass at the IV stage of the process



Conclusions and Recommendations

As a result of the conducted research, the process of granule formation occurs in four stages as follows:

1. Wetting of the dusty CB.
2. Granulation transition.
3. The stage of intense granulation changes.
4. Stabilisation of granulation changes.

In industrial granulators every stage has a distribution in accordance to the apparatus length. All these stages have different power characteristics.

References

1. **Orlov V.Yu., Komarov A.M., Lyapina L.A.** Production and use of technical carbon for rubber. Yaroslavl: Alexander Rutman Publishing House, 2002, 512 pp. (in Russian).
2. **Kugatov P.V., Ivashkina E.A., Zhirnov B.S.** Granular Carbon Adsorbent Based on Carbon Black and Synthetic Pitch. *Solid Fuel Chem.*, 2023, 57, 423-427. DOI: 10.3103/S0361521923060034.
3. **Makarenkov D.A., Nazarov V.I., Mavlyudova Ya.A.** Features of the granulation process of fuel compositions by rolling on a rotary granulator. *Vestnik MGOU. Seriya: Yestestvennye nauki [Bulletin of Moscow State Open University. Series: Natural Sciences]*, 2015, 1, 42-49. (in Russian).
4. **Sevostyanov V.S., Apatenko A.S., Shamgulov R.Yu., Protsenko A.M.** Development of technical means for processing and granulating technical carbon using thermolysis technology. *STIN [Machines and Instrument]*, 2022, 42(5), 538-540. DOI: 10.3103/S1068798X22050240. (in Russian).
5. **Igumenova T.I., Shulga A.M.** Problems of using pyrolysis carbon black in tire production: materialy LVIII otchetnoy nauch. konf. prepodavateley i nauchnykh sotrudnikov Voronezh State University of Engineering Technologies. Ch. 1. Voronezh: Izd-vo VSUET, 2020, P. 104. (in Russian)
6. **Zhuravskii G.I.** Technical carbon from the products of thermolysis of discarded tires. *IFZH [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]*, 2020, 93(6), 1470-1475. DOI 10.1007/s10891-020-02252-y. (in Russian).
7. **Ivanovsky V.I.** Carbon black. Processes and apparatuses. Omsk: OAO Tekhuglerod, 2004, 228 pp. (in Russian)
8. **Vasiliev P.S., Pavlova A.E.** Improvement of the equipment design of the stage of granulation of technical carbon by the wet method. *Energo- i resursosberezenie: promyshlennost' i transport [Energy and resource saving: industry and transport]*, 2023, 1(42), 11-19. (in Russian).
9. **Rodionov D.A., Suvorina I.V., Knyazev Yu.V.** Recycling of car tires. *Molodoy ucheniy [Young scientist]*, 2016, 4(108), 936-937. Available at: <https://moluch.ru/archive/108/25962> (accessed: 09.03.2025).
10. **Shamgulov R.Yu., Goncharov A.N.** Development of a drum-screw unit for granulating carbon black. Materialy mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. molodykh uchenykh Belorusskogo gosudarstvennogo technicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova. Belgorod: Izd-vo BGTU im. V.G. Shukhova, 2021, P. 1844-1847. (in Russian).
11. **ASTM D1513-05(2023).** Standard Test Method for Carbon Black, Pelleted – Pour Density. Annual Book of ASTM Standards, 2023, 09.01, 2 p.
12. **Bortnikov V.G.** Theoretical foundations and technology of processing plastics: textbook. Moscow: INFRA-M, 2015, 480 pp. (in Russian)
13. **Koltsova T.B., Tsobkallo E.S., Meshcheryakova G.P.** Modeling of Deformation Properties of Composite Material Filled with Technical Carbon. *FibreChem*, 2024, 56, 226-229. DOI: 10.1007/s10692-024-10559-2.
14. **Kolipaka S.S., Junqueira L.A., Ross S., Garg V., Hossein Mithu MdS.H., Bhatt S., Douroumis D.** An Advanced Twin-Screw Granulation Technology: The use of Non-Volatile Solvents with High Solubilizing Capacity. *AAPS PharmSciTech*, 2024, 25, 174. DOI: 10.1208/s12249-024-02890-y.
15. **Kugatov P.V., Ivashkina E.A., Zhirnov B.S.** Granular Carbon Adsorbent Based on Carbon Black and Synthetic Pitch. *SolidFuelChem.*, 2023, 57, 423-427. DOI: 10.3103/S0361521923060034.

Received 21.04.2025

Approved 05.05.2025

Accepted 15.05.2025



Scientific article

UDC 667.613

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-133-139

TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF CATHODIC ELECTRODEPOSITION PRIMER

I.G. Koltsov^{1,2}, A.A. Ilyin², V.V. Miloslavskaya², A.D. Khlopotinin²

Ivan Germanovich Koltsov, Graduate Student, Group Leader at JSC "NPK YarLI"; **Alexander Alexeevich Ilyin**, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **Valentina Vladimirovna Miloslavskaya**, Head of Laboratory; **Artem Denisovich Khlopotinin**, Category I Engineer

¹Yaroslavl Research and Production Company (JSC "NPK YarLI"), 87 Oktyabrya pr., Yaroslavl 150044, Russia.

E-mail: *saxarova@yarli.ru*

²Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; *ilyinaa@ystu.ru*

Keywords:

pigment paste, cathodic electrodeposition primer, grinding fineness, dispersant

Abstract. The paper considers the impact of various dispersants on the dispersion time of pigment paste for cathodic electrodeposition primer and on some properties of the formed coating. The authors demonstrate that a dispersant based on nonionic surfactants (tetramethyldecynediol) in ethylene glycol enables dispersion of pigments and fillers in aqueous medium to the required particle fineness of ~15 µm (by grindometer) in minimal time. When using this dispersant, the best coating properties are observed.

For citation:

Koltsov I.G., Ilyin A.A., Miloslavskaya V.V., Khlopotinin A.D. Technological and operational properties of cathodic electrodeposition primer // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 133-139. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

The market volume of electrodeposition materials is growing by an average of 5% annually. This is primarily due to tightening environmental regulations, growth in the automotive industry (particularly the global trend toward electric vehicles), and industrial/commercial construction and appliance manufacturing [1,2]. Cathodically electrodeposited materials provide excellent corrosion protection for metal products, uniform film thickness even on complex-shaped parts, and high painting efficiency [3]. Modern cathodic electrodeposition primers represent a two-component system consisting of a main binder dispersion and pigment paste. To maintain consistent bath parameters and coating properties in cathodic electrodeposition – especially in mass industrial production – the components must demonstrate long-term stability during operation [4-6]. Special requirements apply to the pigment paste, which is a suspension of pigments and fillers in synthetic resin with functional additives. In pigment paste production, the most critical, complex and energy-intensive stage is pigment dispersion, requiring proper selection of dispersing additives [7, 8]. The main challenges include [9]:

1. Preventing reflocculation of dispersed particles.
2. High water surface tension complicating wetting of low-surface-energy pigments.



3. High content of polar groups in water-dilutable resin.

Study [10] developed a production technology for cathodic electrodeposition primer pigment paste based on epoxy-amine oligomer.

The purpose of this work is to study the impact of various dispersants used in the production of pigment pastes for cathodic electrodeposition primer on the technological properties of the material and the operational properties of the coating.

The basis of the pigment paste for cathodic electrodeposition primer was a water-dilutable, acetic acid-neutralized epoxy-amine adduct (Fig. 1) with the following characteristics: apparent viscosity 6.24 Pa·s; mass fraction of non-volatile substances 57.2%; density 1.02 g/cm³; flash point 58 °C [11-13]. This adduct was filled with titanium dioxide, kaolin, barium sulfate, and carbon black.

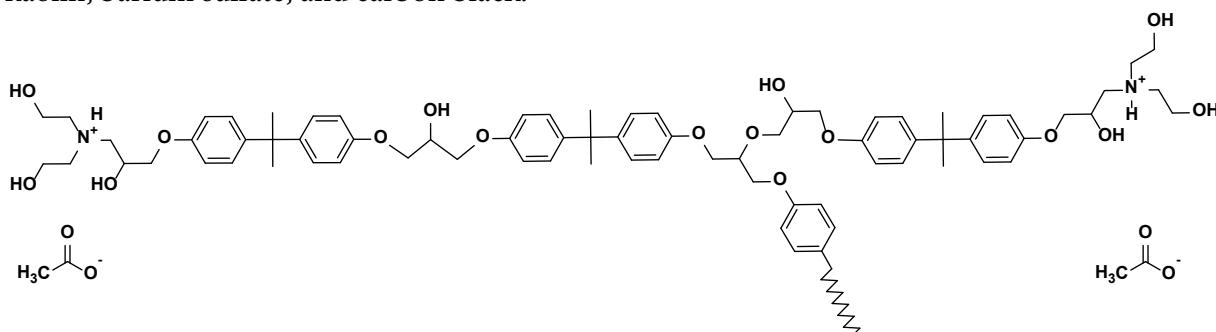


Fig. 1. General structural formula of the acetic acid-neutralized epoxy-amine adduct

The filling degree was 14.5 vol.%. We performed pre-dispersion of the pigment paste using a Dispermat LC-110 dissolver (manufactured by VMA-Getzmann) with a sawtooth disk at a peripheral speed of ~6 m/s for 15 minutes. We evaluated the dispersion fineness after this stage using a grindometer. Final dispersion was conducted in a Dispermat LC-110 immersion bead mill at a linear speed of 7.5-7.8 m/s until achieving a grinding fineness of 15 µm [14, 15].

To study the impact of dispersant type on the technological properties of the material and operational properties of the coating, we used the following substances:

1. Dispersant No. 1 is a transparent oily liquid, consisting of a 50% solution of a surfactant mixture (silicone-free) in ethylene glycol, recommended for aqueous systems. This dispersant provides pigment deflocculation through electrosteric stabilization.

2. Dispersant No. 2 is a transparent liquid with a slight yellow tint, consisting of a 50% solution of a nonionic surfactant (tetramethyldecynediol) in ethylene glycol, recommended for aqueous systems. It provides pigment deflocculation through electrosteric stabilization.

3. Dispersant No. 3 is a yellow-brown high-viscosity liquid, consisting of a 50% aqueous solution of a modified acrylic copolymer, recommended for aqueous systems, providing pigment deflocculation through steric stabilization.

We prepared four samples of cathodic electrodeposition primer pigment paste with the following functional additive contents:

1. **Sample No. 1** – with 1 wt.% of dispersant No. 1.
2. **Sample No. 2** – with 1 wt.% of dispersant No. 2.
3. **Sample No. 3** – with 1 wt.% of dispersant No. 3.
4. **Sample No. 4** – with 0,5 wt.% of dispersants No. 2 and No. 3.

The main binder in the two-component cathodic electrodeposition primer was an aqueous dispersion of an epoxy-amine adduct with blocked toluene diisocyanate as the



crosslinking agent and functional additives. The aqueous dispersion of the epoxy-amine adducts had the following characteristics: apparent viscosity 0.25 Pa·s; mass fraction of non-volatile substances 37.1%; density 1.05 g/cm³; flash point 97 °C; hydrogen index (pH) 5.51 units; acid milliequivalent 35.4 mmol/g.

The curing process catalyst was dioctyltin oxide in an amount of 3.3 wt.%.

The cathodic electrodeposition primer was prepared at a main binder to pigment paste ratio of 5:1 by weight. The calculated mass fraction of non-volatile substances was about 20%, with demineralized water used as the diluent [16].

To prepare the cathodic electrodeposition primer, we added the main binder to a container with demineralized water while stirring with a paddle mixer at a peripheral speed of 1.5 m/s. We mixed the resulting blend for 15 minutes, then gradually added the pigment paste in small portions while stirring. We stabilized the cathodic electrodeposition primer for 24 hours with constant stirring using a paddle mixer at a peripheral speed of 1 m/s.

Experimental part

The apparent viscosity of resins and pigment pastes with different dispersants was determined at (23.0±0.2) °C using a Brookfield viscometer (type A, spindle - disk No. 3 for dispersions and pigment pastes; disk No. 4 for dispersing resin) at 20 rpm [17]. The mass fraction of non-volatile substances in resins, obtained pigment paste samples and cathodic electrodeposition primers was determined according to [18], with a test sample weight of 1.0±0.1 g and drying time at 180 °C for 30 minutes. The density of resins was determined according to [19] at 20 °C, the flash point of resins in a closed cup was determined according to [20]. The acidity index of dispersions and obtained cathodic electrodeposition primers was determined at 25 °C according to [21], the acid milliequivalent of aqueous dispersion was determined according to [22], and specific electrical conductivity was determined according to [23].

Sedimentation of cathodic electrodeposition primers was evaluated as follows: a 500.0±1.0 g primer sample was poured into a 600 cm³ glass beaker compliant with [24] using a class II precision balance [25]. The beaker was then covered and left undisturbed for 72 hours in a location without direct sunlight exposure at room temperature. After 72 hours without stirring, the test sample was stirred with a paddle mixer at a peripheral speed of 2.5 m/s, with the paddle mixer positioned 1 cm from the beaker bottom. The time required for complete redispersion of the settled sediment into the cathodic electrodeposition primer solution was evaluated according to [26].

Coating appearance was determined according to [27], coating thickness according to [28], coating tensile strength by Erichsen test [29], coating impact strength [30] using a U-1a tester (direct impact), adhesion by lattice cut method [31], gloss [32], resistance to 5% salt spray exposure (corrosion creep from scribe) (method B) [33].

To study the influence of functional additives on properties of coatings formed from cathodic electrodeposition primer, the following tests were conducted.

The cathodic electrodeposition primer was applied to 08ps steel plates with a pre-applied zinc phosphate layer [34-36]. A 08Kh18N10 stainless steel plate [37] served as the counter electrode, with a cathode:anode area ratio of 4:1. A P-TRP-15-400 converter serving as DC power source provided voltages up to 400 V. The working solution temperature of cathodic



electrodeposition primer was maintained at 30.0–30.2 °C. Coating deposition time in bath was 150 s at potentiostatic mode of 290 V. After deposition, coatings were rinsed with distilled water, then placed in a drying chamber where thermal curing occurred at 165 °C for 20 minutes through reaction of unblocked isocyanate groups with hydroxyl groups [38, 39]. Coatings were conditioned at room temperature for 24 hours prior to testing.

Discussion of the results of the study

First, the study examined the influence of functional additives on the pigment paste dispersion process. Fig. 2 presents the results.

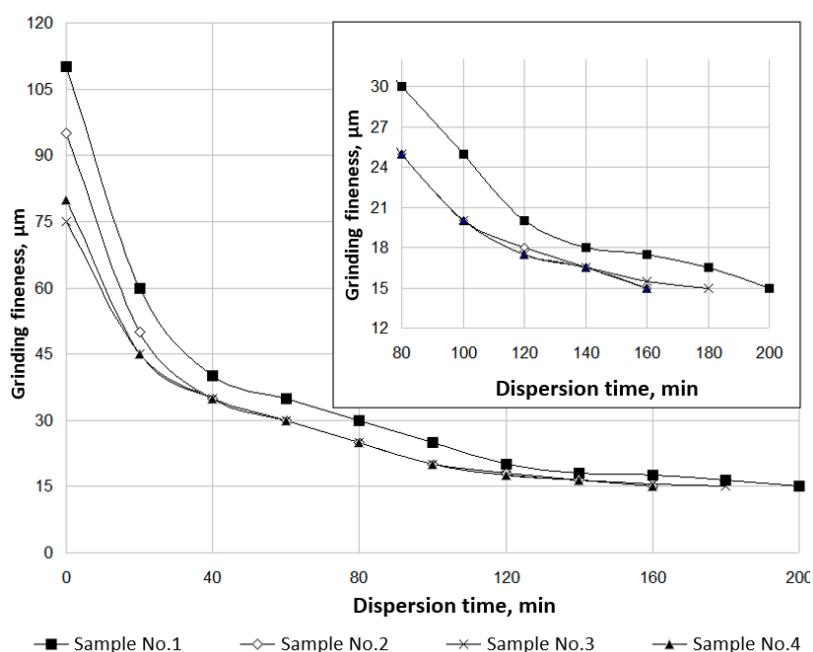


Fig. 2. Effect of dispersion time on grinding fineness of pigment pastes

The required grinding fineness of the pigment paste (15 μm) is achieved most quickly when using Dispersant No. 2 and a mixture of Dispersants No. 2 and No. 3 (Sample No. 4).

Table 1 shows some parameters of the obtained pastes.

Table 1. Parameters of cathodic electrodeposition pigment pastes

Indicator	Sample No. 1	Sample No. 2	Sample No. 3	Sample No. 4
Initial indicators				
Apparent viscosity, Pa·s	2.78	2.05	1.82	1.92
Mass fraction of non-volatile substances, %	55.6	55.1	55.4	55.4
Grinding level, μm	15	15	15	15
Parameters after 3-month aging				
Apparent viscosity, Pa·s	5.90	2.89	2.33	2.55
Viscosity change, %	112	41	28	33
Mass fraction of volatile substances, %	55.7	55.2	55.7	55.5
Grinding level, μm	15	15	15	15

It should be noted that all pigment paste samples have approximately the same mass fraction of non-volatile substances and grinding fineness. Moreover, storing the pigment pastes



in closed containers for 3 months without exposure to direct sunlight at room temperature has practically no effect on these parameters. Only the impact of the functional additive type and storage duration on the apparent viscosity of the pastes is observed. Sample No. 1 has the highest initial apparent viscosity, which increases most rapidly during storage. This likely indicates that the dispersants used (especially Dispersant No. 1) significantly affect the structuring of the film-forming system. From a technological standpoint, it is more practical to use Dispersant No. 3 in the pigment paste, as pastes containing it show the lowest initial apparent viscosity and the slowest rate of viscosity increase over time.

Using samples of pigment pastes with different dispersants, cathodic electrodeposition primers were prepared according to the scheme described above. Table 2 presents the research results for the obtained primers.

Table 2. Characteristics of cataphoretic primers

Name of parameter	Sample No. 1	Sample No. 2	Sample No. 3	Sample No. 4
pH	5.35	5.40	5.32	5.32
Specific electrical conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1538	1560	1547	1563
Mass fraction of non-volatile substances, %	19.95	20.01	20.09	19.99
Sedimentation, s	205	172	211	187

It has been established that the nature of the dispersants used affects only the sedimentation stability of the primers. Primer sample No. 2 demonstrates sufficiently high sedimentation stability; when the primer is aged for 72 hours, a sediment forms which completely redisperses within 172 s.

It has been determined that the nature of the dispersant does not affect the operational properties of the formed coatings. All parameters presented in Table 3 have similar numerical values, except for the coating resistance to 5% salt spray exposure. The corrosion creep from the scribe for primer sample No. 2 after 1500 hours is the smallest.

Table 3. Properties of the obtained coatings

Name of parameter	Sample No. 1	Sample No. 2	Sample No. 3	Sample No. 4
Appearance	Uniform, smooth, free from craters, pores and wrinkles	Uniform, smooth, free from craters, pores and wrinkles	Uniform, smooth, free from craters, pores and wrinkles	Uniform, smooth, free from craters, pores and wrinkles
Thickness, μm	18-20	18-20	18-20	18-20
Coating tensile strength (Erichsen test), mm	8.1	8.3	8.3	8.2
Impact resistance of coating, cm	50	50	50	50
Adhesion grade	0	0	0	0
Gloss, units at 20° angle	19-22	18-21	19-22	19-22
at 60° angle	66-69	64-67	63-66	65-68
at 85° angle	92-94	91-93	91-93	92-94
Resistance to 5% salt spray exposure, h with corrosion creep from scribe, mm	1500 1.9	1500 1.5	1500 1.8	1500 1.7



Conclusions

Hence, sample No. 2 of the cathodic electrodeposition primer, whose pigment paste was obtained using a solution of nonionic surfactant - tetramethyldecynediol (providing pigment deflocculation through electrosteric stabilization), demonstrates optimal technological and operational properties.

References

1. Research and Markets: [official site]. Ireland, 2025. Available at: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5744285/electrocoating-market-report> (accessed 09.04.2025).
2. Antsev V.Yu., Vitchuk N.A., Vitchuk P.V., Petrenko E.A. Improvement of automotive paint application process quality. *Vestnik VSU*, 2020, 16(5), 119–123. DOI: 10.36622/VSTU.2020.16.5.018 (in Russian).
3. Kvasnikov M.Yu., Zamshin V.A., Kudlo V.L., Ilina N.S., Chinov V.V., Nepochatov V.M. New technology for electrophoretic coating application on helicopter components operating under fretting corrosion conditions. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2019, 4(57), 49–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-49-55 (in Russian).
4. Goldschmidt A., Streitberger H.J. BASF Handbook on Basics of Coating Technology 2nd edition. Hanover: Vincentz Network, 2007, 694-696.
5. Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Zheleznyak V.G., Marchenko S.A. Modification of epoxy film-formers and curing agents used for paint coatings (review). *Trudy VIAM*, 2022, 5(111), 96–104. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-96-111 (in Russian).
6. Usmanov Kh.A.U. Study of cathodic electrodeposition primer film formation process. *TEKHnika*, 2021, 1, 14-19. DOI: 10.24411/2181-0753/2021-100003 (in Russian).
7. Vasyolina A.A., Ozhiganov V.V., Bakunin D.O., Ilyin A.A. Improving the dispersibility of water-dispersion primers. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2022, 3(4), 15-18. DOI: 10.52957/27821900_2022_04_15 (in Russian).
8. Voronina Yu.A., Krylova Yu.A., Tereshko A.E. Development of aqueous phase formulation for non-toxic paints. *From Chemistry to Technology Step by Step*, 2023, 4(2), 29-34. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-4-2-29-34 (in Russian).
9. Heilen W. et al. Additives for Waterborne Coatings. Hanover: Vincentz Network, 2009, 21-27.
10. Churilov Yu.V., Silaeva A.A., Makarov A.V., Dolzhanskaya A.M. Development of pigment paste production technology based on epoxy-amine oligomer for coatings obtained by cathodic electrodeposition. *ZhPKh*, 2022, 95(9), 1137–1142. DOI: 10.31857/S0044461822090055 (in Russian).
11. Usmanov Kh.A.U. Selection of suitable binder for film-forming component of cathodic electrodeposition primer. *TEKHnika*, 2020, 1, 30-33. DOI: 10.24411/2181-0753/2020-10006 (in Russian).
12. Inakov T.K., Dolimova M.Ya., Makhamatova S.Kh., Kosimov A., Inakov K.T.U. Perspective selection of suitable binder for film-forming component of primer. *Life Sciences and Agriculture*, 2020, 3-2, 37-40. DOI: 10.24411/2181-0761/2020-10132 (in Russian).
13. Churilov Yu.V., Dolzhanskaya A.M., Silaeva A.A., Rodionova N.A., Tochilkina E.O., Kvasnikov M.Yu. Synthesis of water-soluble epoxyamine oligomers and preparation of coatings by cathodic electrodeposition method. *Zhurnal SFU. Khimiya*, 2022, 14(3), 361-367. DOI: 10.17516/1998-2836-0244 (in Russian).
14. GOST 31973-2013. Paint and varnish materials. Method for determining grinding fineness. Moscow: Standartinform, 2014, 11 p. (In Russian).
15. Vasyolina A.A., Ozhiganov V.V., Miloslavskaya V.V., Bakunin D.O., Ilyin A.A., Indeykin E.A. Improvement of technological and operational properties of water-dispersion primer. *Paint and Coatings Industry and Their Application*, 2023, 1-2, 20-23. (In Russian).
16. GOST R 58144-2018. Distilled water. Specifications. Moscow: Standartinform, 2019, 14 p. (In Russian).
17. GOST 25271-93. Plastics. Liquid resins, emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity by Brookfield method. Moscow: Standards Publishing House, 1994, 14 p. (In Russian).



18. **GOST 31939-2012.** Paint and varnish materials. Determination of mass fraction of non-volatile substances. Moscow: Standartinform, 2014, 12 p. (In Russian).
19. **GOST 31992.1-2012.** Paint and varnish materials. Method for determining density. Part 1. Pycnometer method. Moscow: Standartinform, 2013, 12 p. (In Russian).
20. **GOST 6356-75.** Petroleum products. Method for determination of flash point in closed crucible. Moscow: Standards Publishing House, 1994, 7 p. (In Russian).
21. **GOST 33290-2023.** Paint and varnish materials for construction. General specifications. Moscow: Russian Institute for Standardization, 2023, 20 p. (In Russian).
22. **ISO 15880:2000.** Paints, varnishes and binders – Determination of MEQ value of water-based coating materials and binders. G.: International Organization for Standardization, 2000, 4 p.
23. **GOST 21119.7-75.** Organic dyes and inorganic pigments. Method for determination of specific electrical conductivity of aqueous extract. Moscow: IPK Standards Publishing House, 1999, 2 p. (In Russian).
24. **GOST 25336-82.** Laboratory glassware and equipment. Types, main parameters and dimensions. Moscow: Standartinform, 2009, 103 p. (In Russian).
25. **GOST R 53228-2008.** Non-automatic weighing instruments. Part 1. Metrological and technical requirements. Tests. Moscow: Standartinform, 2010, 141 p. (In Russian).
26. **GOST 8.423-81.** State system for ensuring the uniformity of measurements. Mechanical stopwatches. Verification methods and means. Moscow: Standards Publishing House, 1981, 11 p. (In Russian).
27. **GOST R 51691-2008.** Paint and varnish materials. Enamels. General specifications. Moscow: Standartinform, 2009, 15 p. (In Russian).
28. **GOST 31993-2013.** Paint and varnish materials. Determination of coating thickness. Moscow: Standartinform, 2014, 16 p. (In Russian).
29. **GOST 29309-92.** Paint coatings. Determination of tensile strength. Moscow: IPK Standards Publishing House, 2004, 7 p. (In Russian).
30. **GOST 4765-2024.** Paint and varnish materials. Method for determining impact resistance of coatings. Moscow: Federal State Budgetary Institution "Institute for Standardization", 2024, 12 p. (in Russian).
31. **GOST 31149-2014.** Paint and varnish materials. Determination of adhesion by lattice cut method. Moscow: Standartinform, 2014, 16 p. (In Russian).
32. **GOST 31975-2017.** Paint and varnish materials. Method for determining gloss of paint coatings at 20°, 60°, 85° angles. Moscow: Standartinform, 2017, 24 p. (In Russian).
33. **GOST 9.401-2018.** Unified system of corrosion and aging protection. Paint coatings. General requirements and accelerated test methods for resistance to climatic factors. Moscow: Standartinform, 2018, 122 p. (In Russian).
34. **GOST 8832-2024.** Paint and varnish materials. Methods for preparing paint coatings for testing. Moscow: Russian Institute for Standardization, 2024, 12 p. (In Russian).
35. **GOST 16523-97.** Rolled thin-sheet carbon steel of high quality and ordinary quality for general purposes. Specifications. Moscow: Standartinform, 2008, 16 p. (In Russian).
36. **GOST 9045-93.** Cold-rolled thin-sheet steel of low-carbon high quality for cold stamping. Specifications. Moscow: Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, 1997, 13 p. (In Russian).
37. **GOST 5632-2014.** Alloyed stainless and corrosion-resistant, heat-resistant and heat-proof steels and alloys. Grades. Moscow: Standartinform, 2015, 52 p. (In Russian).
38. **Kvasnikov M.Yu., Romanova O.A., Utkina I.F., Smirnov K.N., Kiselev M.R., Korolev Yu.M., Krylova I.A., Antipov E.M., Silaeva A.A.** Obtaining metal-polymer coatings by joint cathodic electrodeposition of polymer electrolytes and metals. *VMS. Series A*, 2015, 57(4), 361-367. DOI: 10.7868/S2308112015040094 (in Russian).
39. **Shestakova L.A.** Features of thermally conductive copper-polymer paint coatings obtained by cathodic electrodeposition. *Trends in Development of Science and Education*, 2022, 33(92), 93-96. DOI: 10.18411/trnio-12-2022-572 (in Russian).

Received 15.05.2025

Approved 30.05.2025

Accepted 11.06.2025



Scientific article

UDC 66.097.36+544.478

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-140-146

DEACTIVATION OF VANADIUM SULFURIC ACID CATALYSTS ON DIATOMITE

D.N. Yashkova¹, N.N. Smirnov², I.S. Grishin², A.V. Kunin², A.A. Khapalov²

Daria Nikolaevna Yashkova, Candidate of Technical Sciences, Researcher; **Nikolay Nikolaevich Smirnov**, Doctor of Technical Sciences, Professor; **Ilya Sergeevich Grishin**, Assistant; **Alexey Vladimirovich Kunin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **Alexey Aleksandrovich Khapalov**, Director of the Engineering Center "Katalisator"

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry (ISC-RAS), 153045 Russia, Ivanovo, st. Akademicheskaya, 1; *dasha.nikolaevna@mail.ru*

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr., *nnsmi@mail.ru*

Keywords:
sulfur dioxide,
vanadium catalyst,
deactivation,
cristobalite, surface
layer morphology,
activity

Abstract. The vanadium oxide-based systems on various carriers are of great interest for the obtaining of catalysts for natural gas processing and organic synthesis. An important stage in the development of sulfuric acid catalysis was obtaining of sulfovanadium catalysts based on diatomite. The catalyst is easy to manufacture, sufficiently durable, and has a relatively long service life. It is necessary to process deactivated vanadium contact masses due to the high hazard of spent vanadium catalysts to humans and the environment, as well as the scarcity and high cost of vanadium compounds. In this regard, there is a need to determine the causes of deactivation of sulfuric acid vanadium catalysts of the SVD brand after their operation. All studied samples have low specific surface area and porosity, indicating the destruction of the support. X-ray spectral analysis indicates a low content of V_2O_5 . This is due to the presence of impurities in the diatomite. Aluminum and iron oxides interact with potassium pyrosulfovanadate. As a result of this reaction, there is a formation of aluminum-potassium and iron-potassium alums. Consequently, it causes the release of V_2O_5 crystalline phase. This leads to a sharp change in the composition and properties of the active component and decreasing of activity. The results of X-ray diffraction studies show that all studied samples contain crystalline forms of diatomite, predominantly in its high-temperature modification – cristobalite. A significant amount of cristobalite leads to a disruption in the mechanical strength of the granules and a low specific surface area.

For citation:

Yashkova D.N., Smirnov N.N., Grishin I.S., Kunin A.V., Khapalov A.A. Deactivation of vanadium sulfuric acid catalysts on diatomite // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 140-146.
URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

A distinctive feature of the modern development of the chemical industry is the widespread use of catalysts. They increase labor productivity, improve product quality, and



significantly reduce production costs. However, their use is accompanied by catalysts deactivation during the reaction. This is due to operating conditions, the quality of the raw materials, and the physicochemical properties of the catalysts themselves.

Vanadium oxide-based catalysts are widely used in the production of important industrial products (sulfuric acid, phthalic anhydride) and for the purification of industrial gas emissions from nitrogen oxides. Analysis of modern research has shown that vanadium oxide-based systems on various supports are of great interest for preparing catalysts for natural gas processing and organic synthesis. They are used for the selective oxidation of methanol and methane to formaldehyde, olefin polymerization, direct conversion of methane into aromatic compounds, etc. [1, 2]. Vanadium catalysts for sulfur dioxide oxidation have been used in the chemical industry since the early 1930s [3]. Nowadays, the several types of vanadium catalysts have been developed and implemented [4-6]. An important stage in the development of sulfuric acid catalysis was the creation of saturated catalysts. One of the first catalysts of this type was SVD (sulfovanadium on diatomite). SVD is easy to manufacture, sufficiently durable, and has low production costs. The main disadvantages include the dependence of its properties on the raw materials used [7].

Compared to other catalysts, vanadium catalysts have a relatively long service life. The catalysts are sieved annually, with the top layer and one of the subsequent layers removed in turn. Losses are replenished with fresh catalyst. Typically, every 5–10 years, the catalyst is completely replaced. Improper storage and use of the catalyst can significantly reduce its service life. During storage, moisture is the most hazardous [7], as free SO₃ can be hydrated to form sulfuric acid. This leads to reddish spots on the catalyst surface, resulting in loss of strength and catalyst degradation.

The increasing production of sulfuric acid is followed by the growing of industry's demand for vanadium catalysts. At the same time, an equivalent amount of spent catalyst accumulates at industrial plants. It is necessary to process deactivated vanadium contact masses due to the high hazard of spent vanadium catalysts to humans and the environment, as well as the scarcity and high cost of vanadium compounds.

The purpose of this work is to investigate the causes of deactivation of sulfuric acid vanadium catalysts of the SVD brand.

Experimental part

The synthesis of catalytic compositions and their effective application as industrial catalysts results from the specific interaction between the support and the active component and requires in-depth knowledge of solution chemistry, solid-state chemistry, and inorganic chemistry. The understanding of methods for preparing long-lasting catalysts demands research into the active component's structure at the molecular level, not only during synthesis but also under prolonged operating conditions [6].

The authors used a spent vanadium catalyst of the SVD brand from sulfuric acid production. Samples were collected from different layers of the contact apparatus. We selected



a catalyst of the SVD brand from BASF CE as a reference for comparison, with a specific surface area of 10–15 m²/g and an activity of at least 40% at 420 °C and at least 90% at 485 °C.

We determined the specific surface area of the studied catalysts using the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method on a Sorbi-MS instrument. We calculated the surface area using the BET equation [8]. We measured the total pore volume of the samples on a Quantachrome Poremaster 33 mercury porosimeter. We calculated the pore size distribution using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model.

We obtained images of the catalyst surfaces and information about the chemical composition of the near-surface layers using a Vega 3 SBH scanning electron microscope (TESCAN, Czech Republic).

We performed X-ray diffraction analysis on a hardware-software complex based on the POWDIX-600 multifunctional X-ray diffractometer (Belarus). The authors used crystallographic databases [9, 10] to identify the diffraction patterns.

We employed the catalytic activity determination method according to TU 48-0323-6-90 with modifications.

Discussion of the results of the study

The initial stage involved studying the catalysts' appearance. The analysis revealed approximately 30% of damaged granules in each sample. We polished 10-20 defect-free granules to achieve parallel end faces. The prepared granules were tested on a hydraulic press by applying axial load until complete destruction. We calculated the data according to the rules for handling equally precise group measurements using the confidence interval method. The formula for calculating granule mechanical strength is:

$$Str = \frac{P \cdot D^2}{d^2}; \text{ MPa},$$

where P is the hydraulic system fluid pressure (MPa); D is the piston diameter (mm); d is the catalyst pellet size (mm).

The measurements of granule mechanical strength by axial crushing showed satisfactory strength values. Table 1 and Figure 1 present the summary data of specific surface area and porosity of the samples.

Table 1. Specific surface area and porosity values of the investigated catalysts

Name of sample	BET surface area (m ² /g)	Porosity, %	Characteristic pore sizes, μm
VKT-1	2.2 ± 0.6	61.87	0.3 – 2
VKT-2	1.3 ± 0.1	57.06	1 – 4. 250 – 1000
VKT-3	3.3 ± 0.2	59.73	0.3 – 3
VKT-4	3.5 ± 0.1	61.55	0.7 – 5 250 – 1000
VKT-5	3.1 ± 0.0	60.12	0.3 – 4
VKT-6	2.0 ± 0.0	54.14	0.3 – 4

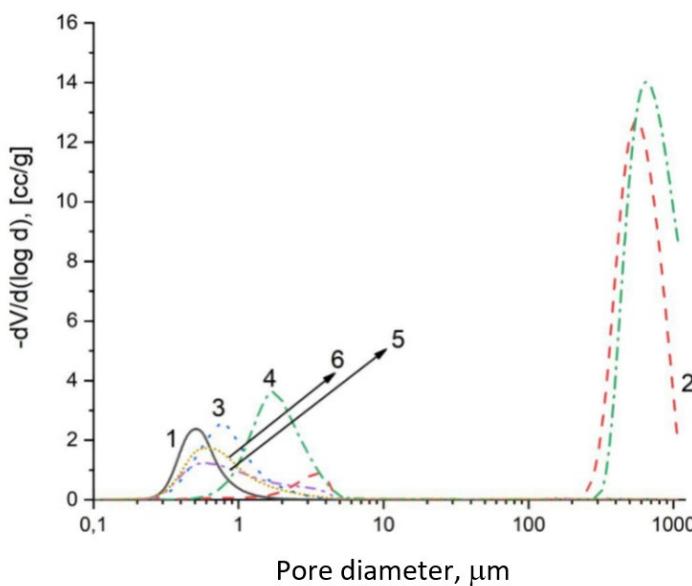


Fig. 1. Pore diameter distribution: 1 – VKT-1; 2 – VKT-2; 3 – VKT-3; 4 – VKT-4; 5 – VKT-5; 6 – VKT-6

The obtained data indicate that all catalysts have a low specific surface area of less than $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Analysis of porosity and pore characteristics reveals lower porosity in VKT-2 and VKT-6 compared to other samples (Table 1). The pore diameter distribution suggests significant support degradation in VKT-2 and VKT-4 samples, indicative of mechanical deactivation.

For quantitative assessment of the surface layer composition, X-ray spectral (energy-dispersive) analysis was implemented. Theoretical diffraction patterns were calculated and modeled as references, resulting in a synthesized composite pattern. It shows high agreement with experimental data. Table 2 presents the X-ray spectral analysis results in terms of the elemental composition of catalyst samples (recalculated as oxides)

Table 2. The elemental composition of catalyst samples recalculated as oxides

Sample	Oxide content, wt%										Amount, %
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cs ₂ O	Cr ₂ O ₃	
TU 48-0323-6-90	2.2-3.3					9.5-12	7.5-8.5				
VKT-1	4.72	-	-	60.5	20.3	8.9	5.2	0.24	-	0.20	100
VKT-2	3.62	-	-	51.5	25.9	10.2	6.7	0.41	-	-	98.52
VKT-3	2.37	-	1.41	55.8	23.9	9.6	6.3	0.58	-	-	100
VKT-4	1.95	-	-	58.9	21.9	8.9	6.3	0.66	-	-	98.62
VKT-5	0.59	-	1.14	61.9	17.2	7.1	5.3	0.32	6.5	-	100
VKT-6	3.57	2.11	0.71	44.9	31.2	10.4	5.5	1.49	-	-	100

Analysis results demonstrate decreased vanadium pentoxide (V_2O_5) concentrations in samples VKT-1, VKT-5, and VKT-6.

The analysis revealed the presence of contaminant compounds including:

- MgO и Al₂O₃ – in samples VKT-3, VKT-5, VKT-6;
- Cr₂O₃ – in the sample VKT-1;
- Fe₂O₃ was found in all samples; particularly high concentrations was in VKT-6.



The VKT-6 sample also shows the increased sulfur content.

The findings indicate significant reduction in catalytic activity due to contaminants such as aluminum and iron oxides, which negatively affect catalyst performance. These impurities react with potassium pyrosulfovanadate, forming aluminum-potassium and iron-potassium alums. This process subsequently releases crystalline V_2O_5 phase, drastically altering the active component's composition, and properties, ultimately decreasing activity [7, 11-13, 14].

X-ray phase analysis enables qualitative and quantitative identification of the catalyst support's crystalline phase, typically a tridymite-cristobalite mixture. X-ray diffraction results demonstrate that all studied catalyst samples contain diatomite crystalline forms, predominantly as high-temperature cristobalite modification - with a 4.1 Å peak (Fig. 2, Table 3).

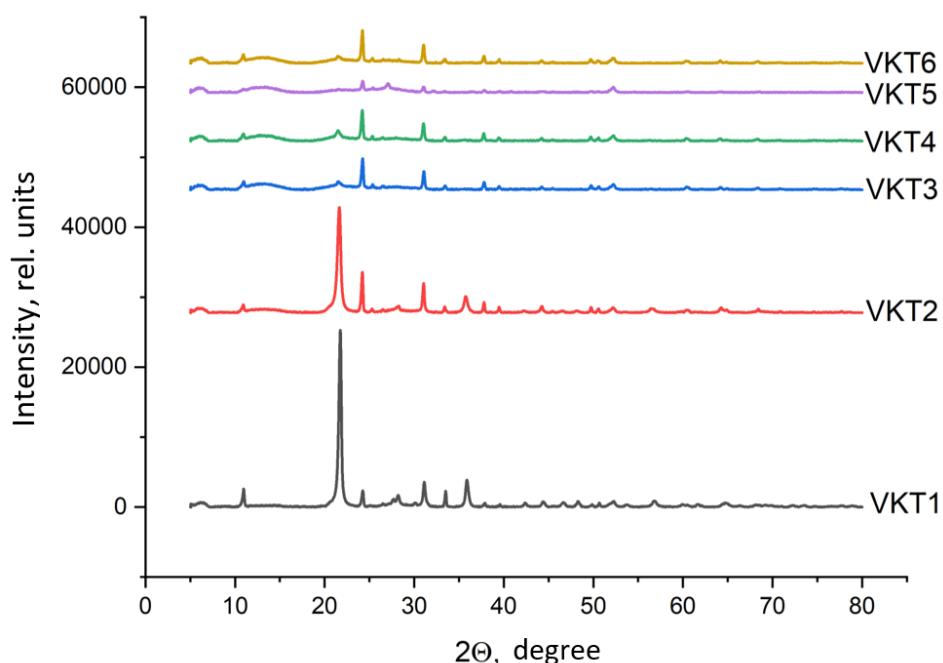


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the studied samples CuK α -radiation

Table 3. X-ray phase analysis of catalysts. Crystalline phase content in diatomite

Sample	2 Θ , grade	d _{hkl} , Å	FWHM, grade	S _{of peak}	Cristobalite phase content, %	Tridymite phase content, %
VKT1	21.73	4.086	0.356	8829	79.57	5.05
VKT2	21.61	4.109	0.463	6716	36.63	46.99
VKT3	21.57	4.116	0.673	422	15.69	18.63
VKT4	21.50	4.129	0.605	580	67.94	-
VKT5	-	-	-	-	-	55.24
VKT6	21.59	4.112	0.683	356	56.91	11.82

The VKT-1 and VKT-2 samples demonstrate 15-20 times higher cristobalite phase content compared to other samples. The VKT-5 sample contains crystalline SiO_2 exclusively in tridymite form. The VKT-1, VKT-2, VKT-3, and VKT-6 samples show ongoing transition from medium-temperature (tridymite) to high-temperature (cristobalite) SiO_2 modification, while this process is complete in VKT-4. The significant cristobalite content reduces granule mechanical strength and catalyst specific surface area.



Silica properties are well studied [15, 16]. The crystallization of silica yields in cristobalite, tridymite, or quartz depending on temperature, pressure, and environment. Each polymorph exists in high-temperature (α) and low-temperature (β/γ) forms. Alkali metal pyrosulfates present in the catalyst react with the silica support at higher temperatures, forming low-activity vanadium pentoxide phase.

Alkali metal vanadates in vanadium catalysts also induce silica polymorphic transformations, contributing to catalytic activity loss. Mineralizers accelerate phase transitions and decrease their temperature thresholds. These polymorphic transitions cause quartz volume changes, leading to catalyst attrition and surface area reduction due to bed movement in reactors during SiO_2 modification shifts. The chemical reactivity of silica increases from quartz to cristobalite, then to tridymite, and finally to amorphous silica (most reactive).

Catalytic activity was determined per TU 48-0323-6-90. Table 4 presents SO_2 -to- SO_3 oxidation activity data for spent catalysts.

Table 4. Catalytic activity of spent vanadium catalysts in SO_2 to SO_3 oxidation

Catalytic activity according TU 48-0323-6-90	Degree of SO_2 oxidation to SO_3 , %						
	SVD	VKT-1	VKT-2	VKT-3	VKT-4	VKT-5	VKT-6
485 °C	88	43.99	43.4	45.99	43.99	44.01	46.96
	90	43.5	43.9	44.5	43.3	42.8	46.84
	88	44.1	43.03	44.1	44.1	43.6	45.94
	90	44.1	42.6	44.1	44.1	41.9	44.82
av. value	89	43.92	43.23	44.67	43.87	43.08	46.14
420 °C	40	19.4	26.03	19.4	19.4	34.4	30.94
	42	20.6	20.6	20.6	20.6	36.1	34.6
	41	14.7	21.7	14.7	14.7	36	34.07
	40	18.3	21.9	18.3	18.3	35.7	34.02
av. value	40	18.25	22.56	18.25	18.25	35.55	33.4075

The activity of the studied samples is significantly below the permissible limit.

Conclusions

A study was conducted to determine the causes of sulfuric acid vanadium catalysts deactivation. The degree of deactivation depends on the catalyst type, chemical composition of the raw material, volume of the active component, porous structure of the support, etc. According to the research, the activity reduction is caused by the presence of impurities and processes of diatomite structure destruction, leading to surface loss and changes in the catalyst's porous structure. The reason is also the transition of low-temperature modifications of diatomite to high-temperature ones.

The research was performed within the framework of the state assignment for R&D (project No. FZZW-2024-0004) and using the resources of the centre for collective use of scientific equipment of ISUCT.



References

1. Weckhuysen B. M., Keller D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catal. Today*, 2003, 78(1-4), 25–46. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00323-1.
2. Dosumov K., Ergazieva G. E. Morphology and activity of vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of benzene to maleic anhydride. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2012, 86 (11), 1897–1899 (in Russian).
3. Boreskov G.K. Catalysis in the production of sulfuric acid. Moscow: Khimiya, 1954, 348 p. (in Russian).
4. Yeshchenko L.S. Technology of mineral fertilizers, salts and alkalis. Moscow: BSTU, 2015, 167 p. (in Russian).
5. Amelin A.G. Technology of sulfuric acid. Moscow: Khimiya, 1983, 360 p. (in Russian).
6. Ivakin A. A., Yatsenko A. P., Glazyrin M. P., Krasilnikov V. I. Chemistry of synthesis processes of vanadium catalysts for sulfur dioxide oxidation. *RJAC*, 1982, 55 (2), 344-350 (in Russian).
7. Petrovskaya G. I., Gerke L. S., Talanova V. N., Vatkeeva E. N. in the book Catalysts for Sulfuric Acid Production, edited by SB ICS USSR, Novosibirsk, 1990, 47 (in Russian).
8. Greg S., Sing K. Adsorption, specific surface area, porosity. M. : Mir, 1984, 306 p. (in Russian).
9. Plyasova L.M. Introduction to X-ray diffraction of catalysts. IK SB RAS, 2001, 65 p. (in Russian).
10. Institute of Experimental Mineralogy. Russian Academy of Sciences.: Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, 1997. Available at: <http://database.iem.ac.ru/mincryst> (accessed 26.03.2025).
11. Glukhovsky N.G., Vorobyeva G.F. Effect of alkali metal sulfates on the contact properties of a vanadium-containing catalyst for naphthalene oxidation. *RJAC*, 1981, 61 (4), 926-928 (in Russian).
12. Cherepkov G.V., Mukhlenov I.P., Shevyakov A.M., Dobkina E.I. The role of aluminosilicate gel and potassium sulfate in the formation of a vanadium catalyst. *Kinetika i kataliz*, 1976, 17 (1), 204-207 (in Russian).
13. Zaitsev M.P., Talanova V.N., Smirnova I.S. Change in the composition of spent vanadium sulfuric acid catalyst by layer depth in the contact apparatus. *Zh. Khim. Prom.*, 1992, 2, 9 (in Russian).
14. Gordina N.E. Methods for intensifying physicochemical processes in the technology of catalyst and adsorbent production. I.: Ivanovo Publishing House, 2023, 324 p. (in Russian).
15. Neimark I.E. Sheinfain R.Yu. Silica gel, its production, properties and application. K.: Naukova Dumka, 1973, 199, (in Russian).
16. Eiler R. Chemistry of silica. In 2 volumes. Moscow.: Mir, 1982, 1127 p. (in Russian).

Received 01.04.2025

Approved 14.04.2025

Accepted 05.05.2025

*Scientific article*

UDC 66.023.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-147-152

STUDY OF JET APPARATUS OPERATION WITH PHASE INVERSION

V. K. Leontiev, O. N. Korableva

Valery Konstantinovich Leontiev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **Olga Nikolaevna Korableva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; korablevaon@ystu.ru

Keywords:
jet apparatus
(or ejector), process
intensification, phase
inversion, Ergun
equation, fluidized
bed

Abstract. The paper considers three operational modes of a nozzle-ejector jet system. The study suggests modeling gas-liquid injection as gas permeation through a suspension of liquid droplets in forward flow. In this case, the process will be analogous to gas flow through a fluidized bed. The research determines a pressure drop through the well-known Ergun equation, which is applicable over a wide range of Reynolds numbers. The authors identify the depth of gas-liquid layer formation during phase inversion based on theoretical studies. For the jet apparatus most frequently used in gas-liquid ejector reactors. The authors calculated the ejector length at which phase inversion occurs.

For citation:

Leontiev V.K., Korableva O.N. Study of jet apparatus operation with phase inversion // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 147-152. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

Jet apparatuses are finding increasing application in many industries. In chemical technology, such devices are used for heat and mass transfer processes, and as reactors for fast chemical reactions. One of the most reliable and accurate methods for evaluating the efficiency of gas-liquid apparatuses is the chemical method. It is based on determining the effective interfacial contact area, i.e., the phase interface actually involved in the mass transfer process [1-3]. This method is based on the chemisorption of oxygen from air. It allows determining the process rate and the ‘sulfite number’. Compact dimensions enable metal savings and high specific productivity without reducing the time required to complete the oxidation process [4].

Main body

The gas-liquid mixing device comprises a housing, an injection chamber, a liquid spray nozzle, a disperser, and a mixer made as a vertical pipe with varying cross-sections. The apparatus can operate over a wide range of working medium parameters, allowing regulation of the process hydrodynamics. An important parameter characterizing the ejector's efficiency is the efficiency coefficient (η), defined as the ratio of energy transferred to the gas flow to the energy expended by the motive flow [5-7]. The operating principle is as follows: the liquid under pressure is fed into the nozzle, atomized, and entrains gas entering the injection



chamber. The resulting gas-liquid mixture passes through the ejector-mixer. In the ejector, contact between liquid and gas occurs with a developed surface of atomized liquid [8]. Depending on the ejector's operating mode, its geometric parameters, and the pressure differential across the nozzle, the ejector can produce a gas-liquid two-phase flow with different liquid-to-gas ratios. The two-phase flow may have either a dispersed liquid phase or a dispersed gas phase [9-11].

Based on the ratio of the nozzle throat area to the ejector throat area, such jet apparatuses are proposed to be classified as follows [2] (Fig. 1):

1. If $S_n/S_{ej} < 0.0013$, the liquid phase is always continuous in such jet apparatuses (Fig. 1a).
2. If $0.0013 < S_n/S_{ej} < 0.741$, such jet apparatuses may have either continuous gas or liquid phase (Fig. 1b), i.e., phase inversion occurs.
3. If $S_n/S_{ej} > 0.741$, the liquid phase is always dispersed in such jet apparatuses (Fig. 1c).

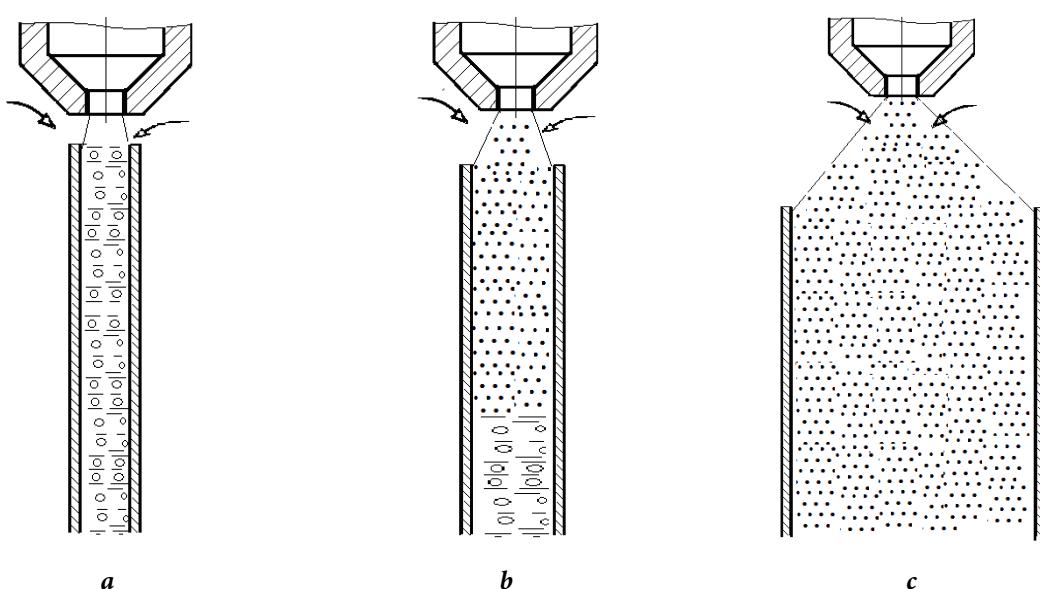


Fig. 1. Classification of jet apparatuses based on the ratio of nozzle throat area to ejector throat area

Of particular interest is the jet apparatus demonstrating phase inversion (Fig. 1b). It enhances mass transfer efficiency in gas-liquid systems without modifying the apparatus dimensions. This improvement results from increased mass transfer coefficients through elimination of backmixing and creation of effective contact zones between phases [12-14].

Some researchers suggest that complete (100%) mass transfer between phases occurs during both emulsion formation (during bubbling) and emulsion breakdown [15].

This work investigates the hydrodynamics of a jet apparatus comprising a nozzle and flow channel (ejector), specifically examining the interaction mechanism between the motive (liquid) and entrained (gas) streams within the ejector.

The study suggests modeling gas-liquid injection as gas permeation through a suspension of liquid droplets in forward flow. In this case, the process will be analogous to gas flow through a fluidized bed. The pressure drop can be determined using the well-known Ergun equation, which is applicable over a wide range of Reynolds numbers.

In the ejector's initial section (Fig. 2), we isolate a dz -height element.

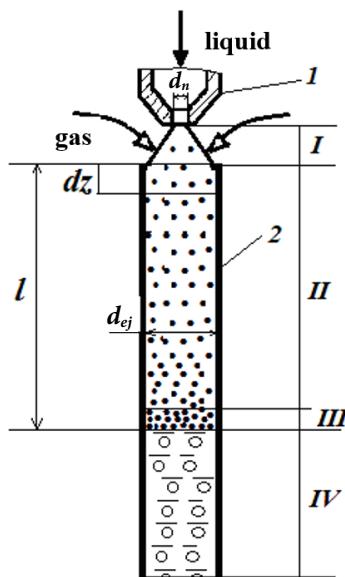


Fig. 2. Scheme of the jet apparatus with nozzle and ejector: 1 – nozzle; 2 – ejector.

The apparatus has four distinct zones:

- free jet zone;
- constrained moving zone of two-phase flow with dispersed liquid phase;
- gas-liquid emulsion formation zone;
- two-phase flow zone with dispersed gas phase.

The force driving liquid particles equals the vector sum of forces acting on particles within the specified volume.

$$F = G + F_{ap} - F_c, \quad dF = dG + dF_{ap} - dF_c \quad (1)$$

where dG – is particle gravity force;

dF_{ap} – is Archimedes force;

dF_c – is drag force.

$$dG = dm_l \cdot g = \rho_l \cdot dV \cdot g,$$

where ρ_l – is liquid phase density, kg/m³;

$$dF_{ap} = dm_g \cdot g = \rho_g \cdot dV \cdot g,$$

where ρ_g – is gas phase density, kg/m³;

$$dG - dF_{ap} = (\rho_l - \rho_g) \cdot dV \cdot g = \frac{(\rho_l - \rho_g)dm_l}{\rho_l g}.$$

Equation of motion:

$$\frac{dm_l dV}{d\tau} = \frac{(\rho_l - \rho_g)dm_l}{\rho_l g} - dF_c, \\ dF_c = \left[150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g(v_l - v_g)}{d_d^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g(v_l - v_g)^2}{d_x} \right] S_{ej} \cdot d_z, \quad (2)$$

where ε is medium porosity;

μ_g is gas viscosity, Pa·s;

S_{ej} is ejector cross-sectional area, m².



We simplify the equation by neglecting the terms: $\frac{(\rho_l - \rho_g)dm_l}{\rho_l g}$ and $150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g(v_l - v_g)}{d_d^2}$ due to their small magnitude, and assuming $v_g = 0$, we obtain:

$$\rho_l V_l \cdot dV_l = -1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g}{d_x} S_{ej} \cdot v_l^2 \cdot d_z. \quad (3)$$

Since $\varepsilon = 1 - \frac{v_l}{S_{ej} \cdot v_l}$, variable substitution can be performed in equation (3):

$$v_l = \frac{S_n}{S_{ej}} \cdot \frac{v_{l0}}{1-\varepsilon},$$

$$v_l = \frac{S_n}{S_{ej}} \cdot v_{l0} \frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$

The variables in equation (3) can then be easily separated, allowing us to write:

$$d_z = -\frac{\rho_l}{\rho_g} \cdot \frac{d_d}{1,75} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} d\varepsilon.$$

For the liquid to decelerate sufficiently from ε_0 to ε_{cr} , the ejector length must exceed a certain value determined by the equation:

$$l \geq \frac{\rho_l}{\rho_g} \cdot \frac{d_d}{1,75} \int_{\varepsilon_{cr}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} d\varepsilon.$$

Integral $\int_{\varepsilon_{kp}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \int_{\varepsilon_{kp}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{-\varepsilon+1} = \left(-\frac{\varepsilon^3}{3} - \frac{\varepsilon^2}{2} - \varepsilon \right) - \ln(\varepsilon - 1) - \frac{\varepsilon_0^3}{3} - \frac{\varepsilon_0^2}{2} - \varepsilon_0 - \ln(\varepsilon_0 - 1) + \frac{\varepsilon_{cr}^3 - \varepsilon_{cr}^3}{3} - \varepsilon_{cr} - \ln(\varepsilon_{cr} - 1) = \frac{\varepsilon_{cr}^3 - \varepsilon_0^3}{3} + \frac{\varepsilon_{cr}^2 - \varepsilon_0^2}{3} + (\varepsilon_{cr} - \varepsilon_0) + \ln \frac{\varepsilon_{cr}-1}{\varepsilon_0-1}.$

Thus,

$$l \geq \frac{\rho_l}{\rho_g} \cdot \frac{d_d}{1,75} \left[\frac{\varepsilon_{cr}^3 - \varepsilon_0^3}{3} + \frac{\varepsilon_{cr}^2 - \varepsilon_0^2}{3} + (\varepsilon_{cr} - \varepsilon_0) + \ln \frac{\varepsilon_{cr}-1}{\varepsilon_0-1} \right].$$

We will perform calculations for the jet apparatus most commonly used in gas-liquid ejector reactors with nozzle and ejector diameters of $d_n = 12$ mm and $d_{ej} = 25$ mm, respectively.

The initial porosity will then be:

$$\varepsilon_0 = \left(1 - \frac{S_n}{S_{ej}} \right) = \left(1 - \frac{12^2}{25^2} \right) = 0,77.$$

The critical porosity is determined based on droplet packing in the gas-liquid emulsion formation zone [10]:

1. for dense packing: $\varepsilon = 0.259$;
2. for loose packing: $\varepsilon = 0.476$;
3. for granular materials, the average porosity is taken as $\varepsilon = 0.4$.

The droplet diameter d_d is determined depending on the Reynolds number $Re = \frac{\nu_l d_n \cdot \rho_l}{\mu_l}$, where ν_l is the liquid velocity at the nozzle exit, calculated by:

$$\nu_l = \varphi_n \sqrt{\frac{2 \cdot p_n}{\rho_l}},$$



where φ_n is the velocity coefficient ($\varphi_n = 0.95 \dots 0.97$), p_n is the nozzle pressure (Pa); ρ_l is the liquid density (kg/m^3).

For $2280 < Re < 18280$, the droplet diameter can be determined from $\frac{d_d}{d_n} = \frac{18,3}{Re^{0,59}}$, $Re > 20000$, increasing flow velocity and decreasing liquid viscosity practically don't improve spray quality, and the ratio $\left(\frac{d_d}{d_n}\right)$ can be taken as ~ 0.06 [4].

At nozzle pressures are above 0.1 MPa and velocities $v_l > 13 \text{ m/s}$, $Re > 150000$, so we use $\left(\frac{d_d}{d_n}\right) = 0,06$. Thus, the droplet diameter becomes $d_d = 0,00072 \text{ m}$.

Considering the critical porosity value of droplets, the integral value will be:

$$1) \quad \int_{\varepsilon_{cr}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{0,259^3 - 0,77^3}{3} + \frac{0,259^2 - 0,77^2}{2} + (0,259 - 0,77) \\ + \ln\left(\frac{0,259 - 1}{0,77 - 1}\right) = 0,250.$$

$$2) \quad \int_{\varepsilon_{cr}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{0,476^3 - 0,77^3}{3} + \frac{0,476^2 - 0,77^2}{2} + (0,476 - 0,77) \\ + \ln\left(\frac{0,476 - 1}{0,77 - 1}\right) = 0,234.$$

$$3) \quad \int_{\varepsilon_{cr}}^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{0,400^3 - 0,77^3}{3} + \frac{0,400^2 - 0,77^2}{2} + (0,400 - 0,77) \\ + \ln\left(\frac{0,400 - 1}{0,77 - 1}\right) = 0,242.$$

The length of the ejector will accordingly be:

$$1) \quad l_1 \geq 0,32 \cdot 0,250 = 0,080 \text{ m.}$$

$$2) \quad l_2 \geq 0,32 \cdot 0,234 = 0,075 \text{ m.}$$

$$3) \quad l_3 \geq 0,32 \cdot 0,242 = 0,0774 \text{ m.}$$

According to the calculation results, regardless of the values of critical droplet porosity, the depth of the ejector at which phase inversion occurs is practically the same in all calculations.

Conclusions

The obtained results can be applied to heat and mass transfer calculations both in jet apparatuses and in gas-liquid reactors where such types of jet apparatuses are used.

References

1. Leontiev V.K., Barasheva M.A. Calculation of a gas-liquid ejector apparatus for the absorption process. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2012, 55(12), 98-100 (in Russian).



2. **Leontiev V.K., Korableva O.N., Yurovskaya M.A.** Evaluation of the efficiency of gas-liquid apparatuses with ejector gas dispersion. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2016, 59(12), 107-112. DOI: 10.6060/tccct.20165912.5420 (in Russian).
3. **Leontiev V.K., Korableva O.N.** Development of gas-liquid ejection apparatus construction designs. *Chem. Pet. Eng.*, 2016, 52(3), 160-163. DOI: 10.1007/s10556-016-0167-8.
4. **Leontiev V.K., Korableva O.N.** On the phase contact surface in a gas-liquid ejector apparatus. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2014, 57(8), 84-86. (in Russian)
5. **Leontiev V.K., Korableva O.N., Girba E.A.** Use of gas-liquid apparatus in industry. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2021, 2(2), 76-80. DOI: 10.52957/27821900_2021_02_76 (in Russian).
6. **Leontiev V.K., Girba E.A., Leontiev A.V., Ryabkov I.A.** Investigation of mass transfer in a gas-liquid ejector apparatus. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2009, 52(9), 133-134 (in Russian).
7. **Leontiev V.K., Korableva O.N.** Experimental determination of the aeration energy and gas content of the medium in a gas-liquid ejection apparatus. *Chem. Pet. Eng.*, 2021, 57(7), 551-554. DOI: 10.1007/s10556-021-00974-1.
8. **Leontiev V.K., Budnikov K.N., Potkin I.A., Kochetkova E.B.** Efficiency assessment of gas-liquid ejection apparatus with different ejector diameters. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2024, 5(1), 58-64. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (accessed 14.05.2025) (in Russian).
9. **Pazhi D.G., Galustov V.S.** Principles of liquid atomisation technique. Moscow: Khimiya, 1984. 256 p. (in Russian).
10. **Sokolov E.Ya., Zinger N.M.** Jet apparatuses ed. by T.I. Mushinskaya. Moscow: Energoatom, 1989, 352 p. Available at: <https://dwg.ru/dnl/10437?ysclid=mapjvgdh4c516632659> (accessed 14.05.2025) (in Russian).
11. **Gushchin Yu.I., Galitsky I.V., Basargin B.N.** On the classification of jet apparatuses for liquid-gas systems. Massoobmennye i teploobmennye protsessy khimicheskoi tekhnologii in the collection of scientific works of Yaroslavl Polytechnic Institute, 1975, 32-38 (in Russian).
12. **Leontiev V.K.** Interphase surface, flow structure and calculation methodology of apparatuses with ejection gas dispersion: Dissertation of Candidate of Technical Sciences. Yaroslavl, 1984, 186 p. (in Russian).
13. **Lukanin A.V.** Engineering ecology: processes and apparatuses for cleaning gas-air emissions, textbook. M.: Infra-M., 523 p. (in Russian).
14. **Gushchin Yu.I., Galitsky I.V., Basargin B.N.** Efficiency coefficient of a jet apparatus. *Massoobmennye i teploobmennye protsessy khimicheskoi tekhnologii*, 1975, 20-25 (in Russian).
15. **Gelperin N.I.** Basic processes and apparatus of chemical technology: in 2 books, Moscow: Khimiya, 1981, 812 p. (in Russian).

Received 07.05.2025

Approved after reviewing 21.05.2025

Accepted 02.06.2025



Scientific article

UDC 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-153-161

PROPERTIES OF SEMI-COKING TAR PITCHES

R.Yu. Kovalev, A.P. Nikitin

Rodion Yuryevich Kovalev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Scientific Researcher;
Andrey Pavlovich Nikitin, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher
The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
650991, Kemerovo, Russia, Sovetsky prospect, 18, *Kovalevihm@yandex.ru*

Keywords:
distillation, toluene,
extraction, fractional
composition, phenols

Abstract. This paper compares previously produced pitches derived from medium-rank coal semi-coking tars. The study considers methods for obtaining semi-coking tars in different atmospheres. We measured pitch softening temperatures and compared how these values depend on both the original coal grade and tar extraction technology. We produced pitch by extracting tar from Zh-grade coal processed in an inert atmosphere. The carbonization experiments compared semi-coking tar pitch with grade B electrode pitch.

For citation:

Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Properties of semi-coking tar pitches // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 2. P. 153-161. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view>

Introduction

Coal tar pitch (CP) is a residue of coal tar separation into fractions: light fraction ($T < 170^{\circ}\text{C}$); phenolic fraction ($T = 170\text{--}210^{\circ}\text{C}$); naphthalene fraction ($T = 210\text{--}230^{\circ}\text{C}$); absorption fraction ($T = 230\text{--}270^{\circ}\text{C}$); anthracene fraction ($270\text{--}360^{\circ}\text{C}$); coal tar pitch ($T < 360^{\circ}\text{C}$). The production of pitch from semi-coking tar (SCT) is of particular scientific interest. The following promising applications for SCT-derived pitches have been identified:

1. Materials for road construction [1].
2. Medium-temperature pitches as binders in electrode material production [2].
3. Binders for anode mass [3].
4. Binding fillers for coking charge blends [4].

The expanded potential and prospects for SCT pitch applications, the advancements in production technology ensure the relevance of this work. The experimental data obtained could significantly contribute to improving the processing of semi-coking byproducts. In this study, the melting point of previously obtained pitches will be measured and compared with their softening points. For the first time, pitch will be extracted from low-temperature pyrolysis tar of Zh-grade coal in an inert atmosphere, with its softening point, melting point, and technical analysis determination. A novel comparative analysis was conducted between pitches obtained via extraction (this work) and those previously isolated by distillation. Additionally, low-temperature carbonization ($T = 550^{\circ}\text{C}$) will be performed on both SCT-derived pitch and commercial electrode pitch. The uniqueness of these investigations defines the novelty of this work.



Experimental part

1. Review of methods for producing various pitches from SCT. This section presents the results of previous studies on the production of pitches from SCT. Moreover, the results of processing SCT from various raw materials (bituminous coals, lignites, oil shales, peat) are shown. Also, the paper provides the results of obtaining pitches from SCT using various extraction technologies.

The authors consider the technologies for producing pitches from bituminous coal SCT. In study [5], semi-cokes were obtained by semi-coking at $T = 500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, and SCT was collected in this temperature range. The collected SCT was distilled up to $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, resulting in pitches with $T_s = 59\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $71\text{ }^{\circ}\text{C}$. The hydrogen content in the pitches was 7.55–7.44%; the carbon content increased from 79.8% to 82.8% with increasing T_s ; the oxygen content was ~8% [5]. In study [6], bituminous coal SCT was distilled up to $360\text{ }^{\circ}\text{C}$; yielding 50% pitch; phenol content in the pitch of 11.3% (equivalent to 5.6% relative to the original SCT). In study [7], the distillation of bituminous coal SCT was obtained with the yield 78.6% pitch. Industrial SCT was subjected to batch distillation up to $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, producing pitch with $T_s = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a 47% yield. Increasing the final temperature to $T = 405\text{ }^{\circ}\text{C}$ the authors obtained pitch with $T_s = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. In study [2], pitch with $T_s = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30% yield) was obtained from grade D coal SCT by thermal oxidation (TO) at $T = 230\text{--}348\text{ }^{\circ}\text{C}$ (duration 30 min, air flow rate 63 L/h). The fractional composition of the obtained pitch was determined as toluene-insoluble fraction (α) = 20%; quinoline-insoluble fraction (α_1) = 1.9%; coke residue = 30.2%; ash content = 0.04%. In study [9], pitch with $T_s = 138\text{ }^{\circ}\text{C}$ was obtained from industrial SCT by TO ($T = 265\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min, air flow 40 L/kg). In study [4], bituminous coal SCT was subjected to vacuum distillation up to $T = 400\text{--}410\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a residual pressure of 2–3 kPa, yielding pitch with $T_s = 159\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a 50% yield. According to [2, 4, 5, 8], soft pitches can be obtained by distilling bituminous coal SCT up to $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Electrode pitches, binder pitches, and high-temperature pitches are produced by TO or by increasing the distillation temperature of SCT above $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analysis of studies [2, 4, 6–8] shows that the yield of pitch from bituminous coal SCT varied in the range of 30–78%.

Also, lignite SCT (coal grade B) is used as raw material for pitch production. In [10], semi-coking of lignite from the Lelchitsy deposit, the Gomel region, the Republic of Belarus was examined. The SCR yield during semi-coking ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) varied in the range of 3.4–23% [10]. During distillation of lignite SCT, pitch yields were 13.07%, 18.20%, and 37.59% [10]. In study [11], lignite SCT was distilled up to $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, yielding 45.25% pitch. In study [12], fractions up to $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ were distilled from primary lignite tar, and the remaining portion (70% of total tar) underwent TO for 8 hours at $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the presence of a catalyst in the form of iron salts of organic acid (0.1% by weight of initial tar), ultimately producing high-temperature pitch. In [13], lignite SCT was distilled up to $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, producing pitch with volatile matter content of 83.6%, ash content of 0.24%, and fractional composition: $\alpha = 12.6\%$, $\beta = 71.3\%$, $\gamma = 16.1\%$. On the experiments described above, distillation of lignite SCT at $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ mainly produces soft pitches, while the thermal oxidation method is used to obtain high-temperature pitch.

Shale SCR is of particular interest as a raw material for pitch production. In [3], binder pitches and electrode pitches were obtained by distillation with isothermal holding at $380\text{ }^{\circ}\text{C}$.



In [14], shale SCR was produced from combustible shale at $T = 560\text{ }^{\circ}\text{C}$, then distilled up to $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, yielding 29.3% pitch with $T_s = 55.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, α_1 -fraction content is $\sim 0.61\%$, and volatile matter yield is 83.7%. In [15], shale SCT distillation up to $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ produced pitch with 59% yield.

When distilling peat SCT (obtained by pyrolysis at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) up to $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, pitch with yields 18-24% were obtained with phenol content of 6% [16]. In [17] on peat SCT distillation was shown: light fraction yield (up to $170\text{ }^{\circ}\text{C}$) is 5.3%; fraction yield at $T = 170\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ is 11.2%; fraction yield at $T = 200\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ is 12.1%, with maximum narrow fraction yield of 26.7% observed at $T = 230\text{-}270\text{ }^{\circ}\text{C}$, and pitch yield is 24.3%. Study [18] established that 4.8% phenols remained in the pitch during peat SCT distillation.

Indeed, SCT production as raw material for pitches mainly occurs in a reducing environment (native gas atmosphere). Of particular interest is the production of pitches from SCT as a liquid pyrolysis product in an inert atmosphere. Also noteworthy is the comparison of pitch characteristics depending on the production environment of the source material.

2. Production of pitch from SCT (semi-coking tar) as a liquid product of coal pyrolysis in inert and reducing atmospheres [19, 20].

This section describes the experimental equipment for producing semicokes and SCT from coals. The methodology for pitch extraction from SCT is also presented. The described SCT production techniques were previously developed and validated by our research team in [19-20]. This paper provides their brief overview.

2.1 Methods of SCT extraction from coals. Fig. 1 shows the unit for SCT extraction from coals in an inert atmosphere. Fig. 2 shows the unit for SCT production in a reducing atmosphere.

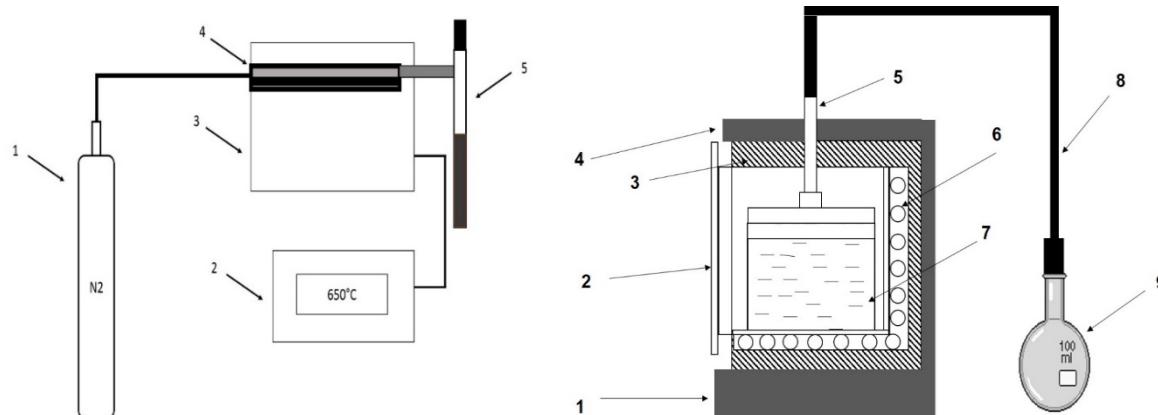


Fig. 1 Apparatus for semi-coking in an inert atmosphere:

1 – gas cylinder; 2 – control unit; 3 – Gray-King assay apparatus body; 4 – quartz retort; 5 – tar collector [19].

Fig. 2 Apparatus for semi-coking in a reducing atmosphere (side view):

1 – furnace base with integrated control system; 2 – furnace door; 3 – thermal insulation material; 4 – muffle furnace body; 5 – furnace gas outlet pipe; 6 – electric heating system of the furnace; 7 – coking box with coal, covered by a lid with a round opening; 8 – pipeline for transporting vapor-gas products; 9 – tar collector (flask-type) [20].



The apparatus for SCT production (Fig. 1) in an inert atmosphere consisted of a gas cylinder (1) and a Gray-King assay apparatus. The pyrolysis was conducted in the assay apparatus under a nitrogen atmosphere. The gas cylinder was connected via silicone tubing to a quartz retort containing the coal sample (4). The control unit regulated the electric heating system was integrated into the apparatus housing (3). Pyrolysis was performed at 650 °C, with semi-coking liquid products (SCT) collected in a glass test tube (5).

The SCT production apparatus (Fig. 2) for reducing conditions comprised: an EPLK-2 muffle furnace for coal carbonization (4); an SCT collection system consisting of: built-in exhaust gas piping (5); silicone transfer lines for vapor-phase products (8); glass flask condensers (9) for liquid product recovery.

2.2 Methodology for pitch extraction from SCT. The primary approach for pitch extraction was implemented for fundamental distillation scheme of tar processing. It is shown in Fig. 3.

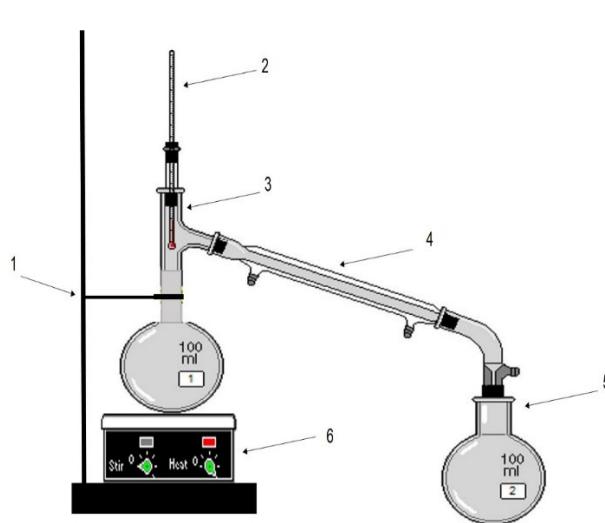


Fig. 3. Schematic diagram of pitch extraction by tar distillation [20]:

1 – stand; 2 – thermometer; 3 – flask containing tar; 4 – condenser; 5 – distillate collector; 6 – flask heater.

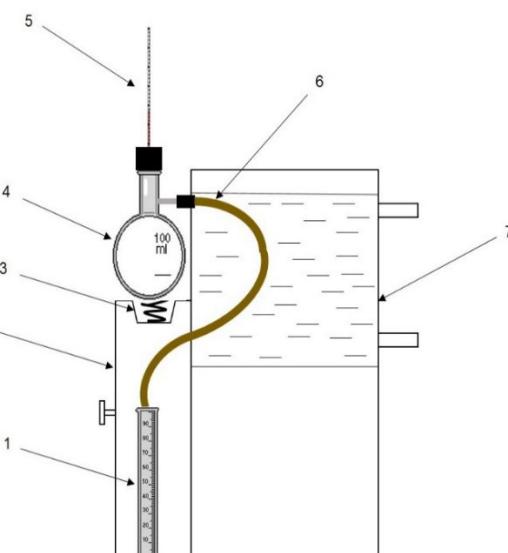


Fig. 4. Schematic of the SCT fractional distillation apparatus using ARN-LAB 03 device (side view) [20]:

1 – receiver flask; 2 – control unit; 3 – built-in flask heater; 4 – Wurtz flask; 5 – thermometer with fixation stopper; 6 – distillate outlet valve; 7 – condenser.

Pitch extraction is achieved by heating the tar to separate its fractions into gaseous components. They are then cooled in the condenser (4) to liquid state and collected in the receiver (5) [21].

In our previous studies [19, 21–22], pitch extraction from SCT through fractional distillation was performed using the ARN-Lab-03 apparatus (Fig. 4). The apparatus for SCT-derived pitch isolation consisted of: a control unit with heating adjustment buttons and a flask positioning knob, a built-in flask heater (3), a condenser (7) supplied with cooling water via an integrated tubing system.

Table 1 presents the fractional distillation results of SCT obtained from Zh and GZh coal grades in an inert atmosphere [19, 21].

**Table 1.** Yields of fractions of coal grades Zh and GZh [19, 21]

T, °C	Yield of coal grade Zh tar fractions, %	Yield of coal grade GZh tar fractions, %
30 – 99	31.0	13.1
99 – 130	24.4	51.0
130 – 360	33.3	16.2
> 360	11.3	19.7
Losses + gases	—	1.1

The first distillate droplet appeared at $T = 86$ °C for SCT derived from GZh and Zh coal grades. Table 1 demonstrates that the highest pitch yield was observed for GZh coal SCT. Key conclusions from Table 1 include:

1. The maximum fraction yield (60–70%) for these tars corresponds to the light fraction of coal tar [19, 21].
2. For Zh coal tar was found, that 31% of its content distilled below 99 °C [19, 21].

These findings highlight the potential for solvent-based pitch extraction from such SCTs. For instance, reference [23] discusses toluene-assisted pitch extraction from SCT. In our study [20], the extraction process was conducted using a modified ARN-Lab-03 apparatus (Fig. 4), where the Wurtz flask was charged with SCT and toluene. Distillation continued up to toluene's boiling point (110 °C).

Table 2 presents previously published data [20] on pitch extraction from SCT obtained under reducing atmosphere from GZh and K coal grades.

Table 2. Yield of pitches extracted from SCT by toluene-assisted extraction [20]

Nº	Name	SCT-derived pitch yield, %
1	SCT GZh + toluene (40/80)	20.2
2	SCT GZh + toluene (40/100)	12.0
3	SCT GZh + toluene (40/12)	5.0

Table 2 shows, that the pitch yield decreased for GZh SCT with increasing solvent volume, while for K SCT the pitch yield was 5% [20].

This work presents the results of determining the extraction time of pitches from tars obtained in a reducing atmosphere in reference [20]. Table 3 shows the duration of heating SCT from room temperature to complete recovery of fractions (t) at 110 °C and the duration τ from the appearance of the first droplet to complete recovery of fractions at 110 °C. Δt is the preheating duration of the tar before the extraction process ($\Delta t = t - \tau$).

Table 3. Heating time of SCT and extraction period.

Nº	Name	t, min	τ , min	Δt , min
1	SCT GZh + toluene (40/80)	180	90	90
2	SCT GZh + toluene (40/100)	170	90	80
3	SCT GZh + toluene (40/12)	165	80	85

According to Table 3, the tar preheating duration (Δt) at all SCT/toluene ratios until first droplet appearance ranged between 80–90 minutes. With increasing toluene volume Δt decreased for GZh SCT from 90 to 80 minutes. For K SCT Δt remained constant at 85 minutes. The extraction duration τ showed no variation ($\tau = 90$ minutes) with increasing toluene volume for GZh SCT.



3. Characteristics of pitches extracted from SCT. This section presents the data and characteristics of the pitches we previously obtained from SCT. In this work, we determined the softening temperature (T_{melt}) of the pitches. The T_{melt} determination process proceeded as follows: portions of pitch were separated from different surface areas of the obtained pitch. The separated portions were heated, and the melting process was monitored using a microscope. The initial melting temperature was determined by a secondary instrument connected to the heating element with a thermocouple. The transition of pitch to liquid state was considered as melting. Additionally, for the finished pitch from GZh SCT (tar + toluene (40/80)), we conducted a low-temperature carbonization experiment by heating to 550°C and holding for 1 hour. The carbonization was conducted in a muffle furnace, where pitch samples were placed in ceramic cups and covered with a metal lid. We determined the carbonize yield K_{550} as the percentage ratio of pitch mass to the obtained carbonize mass. For the carbonize, we determined the volatile matter yield $V^{(daf)}$ according to GOST R 55660-2013.

3.1 Composition and properties of pitches from SCT obtained in an inert atmosphere. Table 4 presents the characteristics of pitch derived from Zh-grade SCT.

Table 4. Characteristics of pitch obtained from Zh-grade coal SCT [19].

Name	T_s , °C	γ , %	β , %	α , %	α_2 , %	α_1 , %	X, %	Ash content, %
Pitch (Zh-grade coal SCT)	51	30.4	65.5	4.1	3.6	0.5	57.5	0.17

The melting temperature T_{melt} at which the pitch transitioned to liquid state was 55 °C for pitch from Zh SCT. For pitch from GZh SCT, the melting onset occurred at $T_{melt} \approx 68$ °C and $T_{melt} \approx 210$ °C for different pitch samples, indicating potential heterogeneity of the product.

In this study, extraction from Zh SCT using toluene (at a pitch/toluene ratio of 1/1, up to toluene's boiling point of 110 °C) produced pitch with melting point $T_s = 56$ °C; pitch yield = 10%; volatile matter content = 79.4%, and ash content = 0.98%. For this pitch, T_{melt} varied between 62-81 °C across different sample areas.

3.2 Composition and properties of pitches from SCT obtained in reducing atmosphere.

Table 5 shows the fractional composition of extracted pitches from SCT produced under reducing conditions from GZh and K coals reducing atmosphere [20].

Table 5. Fractional composition of pitches derived from SCT of GZh and K coal grades [20].

Nº	Name	T_s , °C	γ , %	β , %	α , %	α_1 , %	X, %	Ash content, %
1	Pitch (GZh-grade coal SCT)	36	33.8	44.7	11.5	0.5	72.6	0.04
2	Pitch (K-grade coal SCT)	46	-	-	13.4	0.3	67.5	0.07

According to Table 5, the pitches from SCT produced in a reducing atmosphere are soft based on their T_s values. The pitches also have low content of α and α_1 -fractions compared to commercial pitches according to [20]. For the pitch (GZh SCT), T_{melt} is about 49 °C, while for the pitch (K SCT), $T_{melt} \approx 48$ °C.

3.3 Low-temperature carbonization of pitches. This section presents an experiment on low-temperature carbonization of pitch obtained from GZh SCT (pitch data shown in Table 4) and commercial electrode pitch grade B ($\alpha = 25.8\%$, $\alpha_1 = 4.5\%$). The characteristics of this pitch are described in [20]. The carbonization was performed by heating at a rate of 7.5 °C/min with a 1-hour holding time. Table 6 presents the carbonize data.

**Table 6.** Yield of pitch carbonizes and technical analysis data.

Nº	Name	K ₅₅₀ , %	V ^(daf) , %
1	K-grade coal (SCT)	34.4	50.0
2	K(B)	59.1	10.0

Table 6 shows that the K(SCT) yield is lower compared to K(B). Also, the volatile matter yield of carbonize K(SCT) was 50%.

Discussion and conclusion

The pitch obtained by distillation of SCT (as a liquid pyrolysis product of Zh-grade coal in an inert atmosphere) showed a softening temperature $T_s = 51^\circ\text{C}$. It was higher than those of pitches produced by extraction from SCT (as pyrolysis products of GZh and K coals in a reducing atmosphere). The pitch produced by distillation of SCT (as a pyrolysis product of GZh-grade coal in an inert atmosphere) exhibited significant variations in melting temperature across different sample regions, indicating product heterogeneity. This phenomenon might be a result of the need for lowering the final distillation temperature for this particular tar. At temperatures exceeding 300°C , the distillation process continued, potentially causing simultaneous evaporation of light pitch fractions (γ - and β -fractions) with the distillates, ultimately leading to non-uniform product composition.

The carbonize yield K₅₅₀ was higher for grade B electrode pitch than for pitch from SCT. This difference might be a result of the higher α_1 -content in grade B pitch compared to SCT-based pitch. The α_1 -fraction content in pitch contributes to increased carbonize yield, as demonstrated in [25-26]. Furthermore, pitches obtained from SCT through distillation showed lower α - and α_1 -fraction contents compared to pitches produced by distillation of industrial coal tar in [26].

The extracted and distilled pitches from SPK Zh (the tar was obtained in an inert environment) in this work were soft. The extracted pitch showed higher volatile matter content (X) compared to pitch obtained by distillation. The ash content was also higher for the extracted pitch relative to the distilled pitch. The melting temperatures T_{melt} exceeded the temperatures T_s for all pitch samples. Furthermore, pitches obtained by extraction from SCT (as liquid semi-coking products of GZh and K coals in reducing atmosphere) demonstrated higher α -fraction content and lower ash content, when compared to pitch produced by distillation from SCT (as liquid semi-coking product of Zh coal in inert atmosphere).

The work was performed within the framework of the state assignment of ‘Federal Research Centre of Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences’ project No. 121031500512-7.

References

1. Pakter M.K., Bratchun V.I., Bespalov V.L., Rybalko I.F., Demeshkin V.P., Konnov V.S., Stukalov A.A. Prospects of obtaining road organic binders based on solid fossil fuels. II. Semi-coking tars. *Bulletin of Donbass National Academy of Construction and Architecture*, 2011, 1(87), 26-39 (in Russian).



2. **Barnakov Ch.N., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Samarov A.V.** Impact of tall oil and ultrasonic treatment on pitch production from semi-coking tar or anthracene fraction. *Coke and Chemistry*, 2015, 10, 33-37 (in Russian).
3. **Chalik S.M., Sverdin V.A., Shmagin A.G., Lasukova L.P., Denisenko V.I.** Study of shale pitches as a binder for anode mass production. *Chemistry of Solid Fuels*, 1977, 2, 84-93 (in Russian).
4. **Vikhorev A.A., Krotova V.N., Rokhina E.F.** Rational use of pitch from semi-coking tar. *Coke and Chemistry*, 1990, 10, 32-33 (in Russian).
5. **Imanbaev S.Sh., Baikenov M.I., Khalikova Z.S., Kochegina E.V., Karimova A.B.** Calculation of structural-chemical parameters for coal tar. *Bulletin of KarSU, Ser. Chem.*, 2010, 2(58), 148-153 (in Russian).
6. **Imanbaev S.Sh., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Khalikova Z.S., Tukenov N.** Study of semi-coking tar from JSC Sary-Arka Spetskoks. *Bulletin of KarSU, Ser. Chem.*, 2010, 2(58), 153-157 (in Russian).
7. **Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Maloletnev A.C., Kairbekov A.Zh., Abdulkarimova A.B.** Analysis of coal-tarresin fraction of Shbarkol location. *Chem. J. Kaz.*, 2018, 3, 126-132.
8. **Frizorger V.K., Pingin V.V., Marakushina E.N., Guryev N.N., Krack M.I., Lazarev D.G., Andreykov E.I., Dikovinkina Yu.A.** Pat. RF No. 2601766, 2016, bul. No. 31.
9. **Frizorger V.K., Pingin V.V., Marakushina E.N., Krak M.I., Lazarev D.G., Barnakov Ch.N., Samarov A.V., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Kozlov A.P., Ismagilov Z.R.** Patent RF No. 2586135, 2016.
10. **Falyushin P.L., Grushova E.I., Dudarchik V.M., Krayko V.M., Shrabsk A.O.** Composition of thermochemical decomposition tar of brown coals from Lelchitsy deposit. *Proceedings of BSTU. No.4. Chemistry, organic substances technology and biotechnology*, 2011, 114-118 (in Russian).
11. **Lukyanov N.V., Syroezhko A.M., Itskovich V.A., Lavrova A.S., Strahov V.M., Slavoshenskaya N.V.** Regularities of brown coal semi-coking from Kansk-Achinsk basin in a reactor with solid heat carrier and directions of using tar distillate fractions. *Coke and Chemistry*, 2017, 4, 11-21 (in Russian).
12. **Ivanov K.I., Korolev E.S., Panfilova Yu.G., Syskov K.I., Tsarev V.Ya.** AS USSR No. 888785/23-4, 1965, bul. No. 3.
13. **Lukyanov N.V., Syroezhko A.M., Lavrova A.S., Strahov V.M., Slavoshenskaya N.V.** Brown coal pitch - product of thermal treatment of high-boiling fractions of semi-coking tar from Kansk-Achinsk basin brown coals in a reactor with solid heat carrier and directions of semi-coke utilization. *Coke and Chemistry*, 2017, 6, 19-24 (in Russian).
14. **Lapidus A.L., Beilina N.Yu., Khudyakov D.S., Zhagfarov F.G.** Study of pitch and coke obtained from semi-coking tar of high-sulfur combustible shales of Volga basin. *Chemistry of Solid Fuels*, 2020, 1, 26-29. DOI: 10.31857/S0023117720010041 (in Russian).
15. **Musina G.N., Alibekova Sh.O.** Processing of coal tar and coal hydrogenation. *Forum of Young Scientists*, 2018, 6/2(22), 798-804 (in Russian).
16. **Stramkovskaya K.K., Rubanov A.T., Li Yu.** Studies of peat tar. *Izvestiya TS I*, 1971, 175, 123-128 (in Russian).
17. **Stramkovskaya K.K., Usenko L.L., Ponomareva L.A.** Studies of tar obtained during blast furnace smelting of peat fuel-melting materials. *Izvestiya TS I*, 1974, 198, 41-43 (in Russian).
18. **Stramkovskaya K.K., Ponomareva L.A., Glukhova L.F.** Studies of semi-coking tar from peat fuel-melting materials. *Izvestiya TS I*, 1974, 198, 44-47 (in Russian).
19. **Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.** Production of pitch from semi-coking tar. *Chemistry, Physics and Mechanics of Materials*, 2024, 3, 61-70 (in Russian).
20. **Kovalev R.Yu., Zaostrovsky A.N., Nikitin A.P.** Production of pitches from coal semi-coking tars and study of their composition. *Coke and Chemistry*, 2024, 11, 51-56. DOI: 10.52351/00232815_2024_11_51 (in Russian).
21. **Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.** Development of methodology for pitch extraction from semi-coking tar. Innovative Technologies and Industrial Solutions: Proc. All-Russian Sci.-Pract. Conf. Ufa: RIC UUNT, 2024, P. 394-396 (in Russian).

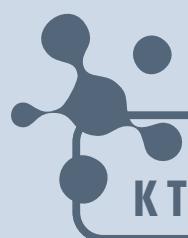


22. **Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.** Methodology for pitch extraction from semi-coking tar of medium-metamorphosed coal. Achievements of Young Scientists: Chemical Sciences: Abstracts of IX All-Russian Youth Conference. Ufa University of Science and Technology. Ufa: RIC UUNT, 2024, P. 278-280 (in Russian).
23. **Sun Z.H., Li D., Ma H.X., Tian P.P., Li X.K., Li W.H., Zhu Y.H.** Characterization of asphaltene isolated from low-temperature coal tar. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138, 413-418. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.008.
24. **Kovalev R.Yu., Nikitin A.P., Naimushina T.M.** Comparative analysis of industrial electrode pitches. *Chemistry, Physics and Mechanics of Materials*, 2024, 3(42), 82-90 (in Russian).
25. **Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.** Investigation of the influence of thermal treatment of electrode pitches on carbonization product yields. *Chemistry for Sustainable Development*, 2024, 32, 839-844. DOI: 10.15372/KhUR2024 (in Russian).
26. **Kovalev R.Yu.** Comparative analysis of fractional composition of pitches obtained from coal tar depending on production technology. *Bulletin of TvSU. Series: Chemistry*, 2024, 4(58), 147-158. DOI: 10.26456/vtchem2024.4.15 (in Russian).

Received 23.10.2024

Approved 18.03.2025

Accepted 10.06.2025



ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ

ШАГ
ЗА
ШАГОМ

ТОМ 6, ВЫПУСК 2, 2025