

УДК 665.71+546.55/59+547.024

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

© 2022 г. К. В. Шабалин\*, Л. И. Мусин, Л. Е. Фосс, О. А. Нагорнова,  
В. И. Морозов, Д. Н. Борисов, М. Р. Якубов

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, 420088 Россия*

\* E-mail: veritas777999@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Проведено постадийное окисление-сульфирование асфальтенов гудрона. Показано, что при окислении наблюдается образование карбоксильных групп по периметру полиароматического ядра. В отличие от персульфата аммония, бихромат калия в большей степени окисляет атомы серы, входящие в состав асфальтенов, которые подвергаются реакции десульфирования в кислой среде. Для продуктов окисления-сульфирования наблюдаются увеличение значений параметров С/Н в 2.1 раза и О/С в 19 раз. Реакция сульфирования окисленных асфальтенов проходит хуже сульфирования исходных асфальтенов, что выражается в величине полной статической обменной емкости. Комплексы продуктов окисления-сульфирования с катионами двухвалентной меди дальнейшим восстановлением дитионитом натрия в щелочной среде были преобразованы в окислительно-восстановительные ионообменные материалы.

**Ключевые слова:** асфальтены; сульфирование; окисление; окислительно-восстановительные ионообменные материалы

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-107, EDN: LGOSKV

### Введение

Ионообменные материалы представляют собой обширный класс высокомолекулярных органических и неорганических полимерных соединений (геополимеров), обладающих макропористой структурой [1–3]. Как правило, они представляют собой твердые нерастворимые вещества, способные к ограниченному набуханию при контакте с растворителем, и широко применяются для решения многих промышленных задач и проблем промышленной безопасности, например, для очистки сточных вод от катионов металлов [4], радионуклидов [5], фенола [6], умягчения воды [7]. Перспективным и доступным природным сырьем для получения ионообменных материалов могут являться нефтяные асфальтены [8].

Ряд работ свидетельствует [9–11], что углеводородный полиароматический каркас асфальтенов может быть сравнительно легко модифицирован различными акцепторными группами, что в свою

очередь позволяет получить на их основе окислительно-восстановительные материалы различного строения. К наиболее распространенным относят редокс-материалы, обладающие парой  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  [12].

Получение окислительно-восстановительного материала на основе катионита КУ-23 с катионами двухвалентной меди с последующим восстановлением описано в работе [13]. Показано, что полученные редокс-иониты могут найти потенциальное применение для обескислороживания водных сред с получением пероксида водорода [14]. В [15] исследовано взаимодействие растворов сульфатов двухвалентной меди с макропористыми низкоосновными аминоксодержащими анионообменниками. Через многократные циклы комплексообразования анионитов с медью и последующим восстановлением в  $\text{Cu}(0)$  получался металлизированный медьсодержащий композит, который потенциально может найти применение в качестве катализатора или применяться для обескислороживания водных сред. Сорбция катионов меди бурыми углями и гуминовыми кис-

лотами изучена в работе [16]. Методом ЭПР-спектроскопии, установлено, что добавление солей меди к углям приводит к заметному снижению сигналов свободных стабильных радикалов. Основной вклад в комплексообразование вносят кислородсодержащие группы и ароматические структуры, присутствующие и в модифицированных асфальтенах [11]. Следовательно, механизм комплексообразования модифицированных нефтяных асфальтенов будет аналогичным.

Известные окислительно-восстановительные материалы с парой  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  находят широкое применение в аналитической химии, например для разделения изотопов олова [17], или удаления галогенов из водных растворов [18]. В работах [19, 20] исследованы окислительно-восстановительные материалы, используемые в качестве биохимических сенсоров.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработка новых синтетических подходов к получению окислительно-восстановительных ионообменных материалов на основе доступного нефтяного сырья — асфальтенов, является актуальной задачей в контексте создания новых современных промышленно-значимых материалов.

Цель данной работы — получение новых окислительно-восстановительных ионообменных материалов на основе доступных нефтяных асфальтенов.

### Экспериментальная часть

Объекты исследования — асфальтены, выделенные по методике ASTM D-2187 из гудрона, произведенного АО «ТАНЕКО» (Russia) (**Asp-0**), асфальтены, окисленные бихроматом калия (**Asp-1**) и окисленные персульфатом аммония в кислой среде (**Asp-2**).

*Методика окисления асфальтенов бихроматом калия в кислой среде.* 3.7 г асфальтенов (**Asp-0**) смешивали с 0.5 г бихромата калия и медленно прибавляли к этой смеси 9 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдали незначительный экзотермический эффект. Далее порционно к реакционной массе через каждые 1.5–2 ч (в течение 8 ч) добавляли по 0.5 г бихромата калия. Получившуюся реакционную массу оставляли на двое суток, после чего, добавляли 100 мл дистиллированной воды и фильтровали на воронке Шотта. Остаток промывали водой до нейтральной реакции на лакмус и сушили под вакуумом. Выход продукта **Asp-1** 3.2 г (86 мас. %).

*Методика окисления асфальтенов персульфатом аммония в кислой среде.* Готовили гомогенный раствор, состоящий из 19 г персульфата аммо-

ния в 61 мл концентрированной серной кислоты. К полученному раствору небольшими порциями добавляли 2 г асфальтенов (**Asp-0**) в течение 1 ч при медленном перемешивании. Наблюдали сильный экзотермический эффект. После добавления последней порции асфальтенов перемешивание продолжали еще 30 мин, а затем выдерживали при комнатной температуре 16 ч. Далее реакционную массу выливали в 500 мл дистиллированной воды и фильтровали на воронке Шотта. Остаток промывали водой до нейтральной реакции на лакмус и сушили под вакуумом. Выход продукта **Asp-2** составил 1.78 г (89 мас. %).

*Общая методика сульфирования асфальтенов.* К 1 г асфальтенов добавляли 20 г 96%-ной серной кислоты. Сульфирование проводили при температуре 100°C в течение 2 ч и перемешивании при скорости мешалки 200 об/с. После прохождения реакции к сульфированному продукту добавляли 3 л воды для понижения концентрации кислоты и фильтровали под вакуумом. Выделенный осадок сушили при температуре 70°C.

В результате получено три продукта: сульфированные нативные асфальтены (**Asp-3**), 1.4 г; сульфированные асфальтены, окисленные бихроматом калия (**Asp-4**), 1.43 г; сульфированные асфальтены, окисленные персульфатом аммония (**Asp-5**) 1.2 г.

Получение медьсодержащих комплексов асфальтенов и их последующее восстановление производили по методике, описанной в работе [13]. К 0.2 г окисленных/восстановленных асфальтенов добавляли 10 мл 0.1 М раствора  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и выдерживали в течение 24 ч. Последующее восстановление дитионитом натрия в щелочной среде (10 мл 0.1 М раствора  $Na_2S_2O_4$  и 0.2 М раствор  $NaOH$ ) также проводили в течение суток. После каждой стадии (комплексообразование, восстановление) полученный материал отфильтровывали и промывали большим количеством дистиллированной воды. Получены комплексы: **Asp-3**[ $Cu^{2+}$ ], **Asp-3**[ $Cu^0$ ], **Asp-4**[ $Cu^{2+}$ ], **Asp-4**[ $Cu^0$ ] и **Asp-5**[ $Cu^{2+}$ ], **Asp-5**[ $Cu^0$ ] соответственно.

Съемку ИК-спектров сульфокатионитов проводили на спектрофотометре Vector-22 (Bruker) в диапазоне от 4000–400  $cm^{-1}$  с разрешением 4  $cm^{-1}$ . Для изучения структурно-группового состава исходных асфальтенов и сульфокатионитов рассчитывали спектральные коэффициенты:  $C_1 = D_{1450}/D_{1600}$  (алифатичность),  $C_2 = D_{1600}/D_{720+1380}$  (ароматичность),  $C_3 = D_{1380}/D_{720}$  (разветвленность),  $C_4 = D_{1600}/D_{740+860}$  (конденсированность),  $C_5 = D_{1700}/D_{1600}$  (окисленность),  $C_6 = D_{1030}/D_{1600}$  (осерненность, сульфоксидные группы),  $C_7 = D_{1160}/D_{1600}$  (осерненность, сульфокислотные группы).

Полную статическую обменную емкость (СОЕ) продуктов определяли согласно расчетам по программе ASTM D 2187–94.

Анализ элементного состава образцов выполняли на высокотемпературном CHNSO-анализаторе EuroEA 3028-HT-OM (Eurovector S.p.A.). Для продуктов реакций рассчитаны значения C/H, а также доли серы, кислорода и азота по отношению к углероду. При расчете доли кислорода, содержание металлов не учитывали.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре в X-диапазоне частот (9.67 ГГц) на спектрометре Elexsys E500 (Bruker, Germany) с использованием BrukerER 049X microwavebridge. Исследуемые, взвешенные образцы помещали в 2 мм кварцевую ампулу на высоту 12–14 мм. Обработку и анализ экспериментальных результатов проводили по программе Origin.

### Результаты и их обсуждение

В реакции окисления асфальтенов как бихроматом калия, так и персульфатом аммония в кислой среде, наблюдался экзотермический эффект, свидетельствующий об интенсивных процессах окисления асфальтенов. Для анализа изменений структурно-группового состава асфальтенов при их химической модификации использовали спектральные коэффициенты, рассчитанные на основе данных ИК-спектров (табл. 1).

Для продуктов окисления **Asp-1** и **Asp-2** при сравнении с исходными асфальтенами **Asp-0** наблюдается: увеличение значений спектральных коэффициентов ароматичности **C2**, конденсированности **C4**, окисленности **C5**, а также одновременное уменьшение алифатичности **C1**, свидетельствующие о прохождении реакции окисления алифатических заместителей асфальтенов с образованием карбоксильных групп по периметру полиароматического кольца. Значение спектрального коэффициента разветвленности **C3** для продукта **Asp-1** уменьшается,

а для продукта **Asp-2** увеличивается. Данный факт может быть объяснен изомеризацией алкильных фрагментов асфальтенов с образованием метильных групп за счет взаимодействия с серной кислотой [21]. Значения спектральных коэффициентов осерненности **C6** и **C7** увеличиваются для обоих продуктов. Но для продукта **Asp-1** увеличиваются в три раза по сравнению с исходными асфальтенами, что может объясняться преимущественным окислением сульфидных и дисульфидных фрагментов асфальтенов до сульфонов и дисульфонов [22].

При переходе от исходных асфальтенов **Asp-0** к продукту прямого сульфирования **Asp-3** наблюдается увеличение значений спектральных коэффициентов ароматичности (**C2**), окисленности (**C5**) с одновременным уменьшением алифатичности (**C1**); параметр конденсированности (**C4**) не меняется; разветвленность (**C3**) уменьшается, осерненность по сульфоксидам (**C6**) увеличивается, осерненность по сульфокислотам (**C7**) увеличивается. Полученные данные свидетельствуют о прохождении реакции сульфирования асфальтенов, которая сопровождается побочной реакцией окисления алифатических фрагментов до карбоксильных групп у поликонденсированного ядра в  $\alpha$ -положении.

При сульфировании окисленных соединений **Asp-1** и **Asp-2** до **Asp-4** и **Asp-5** наблюдаются заметные отличия в значении спектральных коэффициентов по сравнению с продуктом прямого сульфирования **Asp-3**. Так, для **Asp-4** и **Asp-5**, как и для **Asp-3** характерно уменьшение значений спектральных коэффициентов алифатичности (**C1**), увеличение значений ароматичности (**C2**), разветвленности (**C3**), окисленности (**C5**), свидетельствующие о прохождении побочной реакции окисления во время сульфирования. В отличие от продукта **Asp-3** для продуктов окисления-сульфирования характерно увеличение значения спектрального коэффициента конденсированности (**C4**). Наиболее сильные различия наблюдаются при сравнении спектральных коэффициентов осерненности **C6** и **C7**. Так, для

Таблица 1. Спектральные коэффициенты продуктов окисления-сульфирования асфальтенов

Шифр	Спектральные коэффициенты						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
<b>Asp-0</b>	2.0	0.6	3.5	1.0	0.3	0.5	0.6
<b>Asp-3</b>	0.6	1.2	2.2	1.0	0.7	1.7	1.8
<b>Asp-1</b>	0.9	0.9	2.4	1.1	0.5	1.6	1.8
<b>Asp-4</b>	0.4	2.0	5.0	3.2	0.6	1.1	1.2
<b>Asp-2</b>	1.0	0.9	3.7	2.2	0.5	0.8	1.1
<b>Asp-5</b>	0.6	1.3	6.8	2.6	0.6	1.3	1.5

продукта **Asp-5**, как и для продукта **Asp-3** наблюдается увеличение значений спектральных коэффициентов **C6** и **C7**, свидетельствующие о прохождении реакции сульфирования. Но само значение спектральных коэффициентов **C6** и **C7** для продукта окисления-сульфирования несколько ниже, чем для продукта **Asp-3**, что может быть объяснено наличием карбоксильных групп по периметру асфальтенового ядра, которые, являясь электроноакцепторами и ориентантами второго рода, замедляют прохождение реакции электрофильного замещения. Совершенно иная картина наблюдается для продукта **Asp-4**. Значения спектральных коэффициентов **C6** и **C7**, при сравнении с продуктом **Asp-1**, уменьшаются, свидетельствуя о реакции десульфирования в присутствии серной кислоты. Нами предложен следующий механизм десульфирования, представленный на схеме 1.

Бихромат калия окисляет сульфидные и сульфоксидные фрагменты до сульфонов (реакции 1 и 2, схема 1), которые при воздействии температуры и серной кислоты распадаются с выделением сернистого ангидрида (реакция 3) и происходит десульфирование. Персульфат аммония окисляет в основном тиолы до дитиолов, которые доокисляются серной кислотой и распадаются с образованием двух молекул, содержащих сернокислотные фрагменты [23].

Для сравнительной оценки количества кислотных центров бифункциональных сульфокатионитов, образующихся при химической модификации асфальтенов используется метод определения полной статической обменной емкости (СОЕ) (табл. 2) [ASTM D 2187–94]. Переход от исходных асфальтенов **Asp-0** к продуктам **Asp-1** и **Asp-2** сопровождается значительным увеличением СОЕ, в связи с образованием большого числа карбоксильных групп по периметру полиароматического ядра. Значение СОЕ для продукта **Asp-2** несколько ниже, чем для продукта **Asp-1**. Данный факт может быть объяснен

раскрытием гетероциклических фрагментов асфальтенов при окислении персульфатом аммония с образованием спиртовых и тиольных групп, диссоциация которых, согласно теории Брэнстеда, в присутствии ароматических кислотных фрагментов подавляется, и тем самым их вклад в значение СОЕ не учитывается [24]. Переход к продуктам сульфирования **Asp-4** и **Asp-5** сопровождается увеличением СОЕ, которое ниже, чем для продукта прямого сульфирования асфальтенов **Asp-3**. Это объясняется замедлением реакции и изменением направления электрофильного замещения из-за наличия карбоксильных групп, и как следствие, меньшего количества сульфокислотных фрагментов.

Для количественного определения изменений молекулярного состава асфальтенов используется метод определения элементного анализа, позволяющий рассчитать значения C/H, а также доли серы S/C, кислорода O/C и азота N/C по отношению к углероду (табл. 3). Переход от исходных асфальтенов **Asp-0** к продуктам **Asp-1** и **Asp-2** сопровождается увеличением значений C/H и O/C, свидетельствующим об окислении алкильных цепей с образованием карбоксильных групп. Отношения N/C и S/C практически не меняются.

В продуктах сульфирования **Asp-3**, **Asp-4**, **Asp-5** также наблюдается увеличение величин C/H и O/C, свидетельствующее о процессах карбонизации и окисления, происходящих при сульфировании. Значение S/C в продуктах сульфирования значительно выше, чем в исходных асфальтенах и продуктах окисления. Но в продукте **Asp-3** значение S/C выше, чем в продуктах **Asp-4** и **Asp-5**. Это подтверждает замедление реакции сульфирования окисленных соединений из-за наличия карбоксильных групп. Значение N/C практически не меняется.

Известно [24], что и карбоксильная, и сульфокислотная группы являются хорошими комплексообразующими

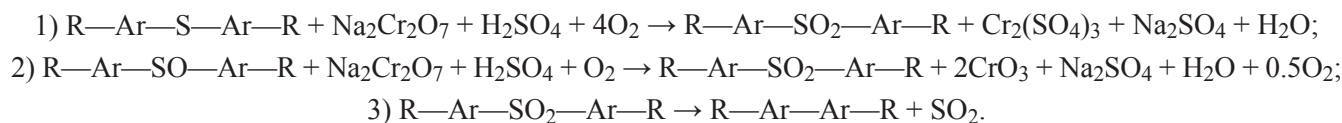


Схема 1. Предполагаемый механизм десульфирования асфальтенов

Таблица 2. Значения статической обменной емкости для продуктов окисления и окисления-сульфирования асфальтенов

Шифр	<b>Asp-0</b>	<b>Asp-1</b>	<b>Asp-2</b>
СОЕ продуктов окисления асфальтенов, мг·экв/г	0.30	2.60	2.00
Шифр	<b>Asp-3</b>	<b>Asp-4</b>	<b>Asp-5</b>
СОЕ продуктов сульфирования асфальтенов, мг·экв/г	3.10	2.90	2.60



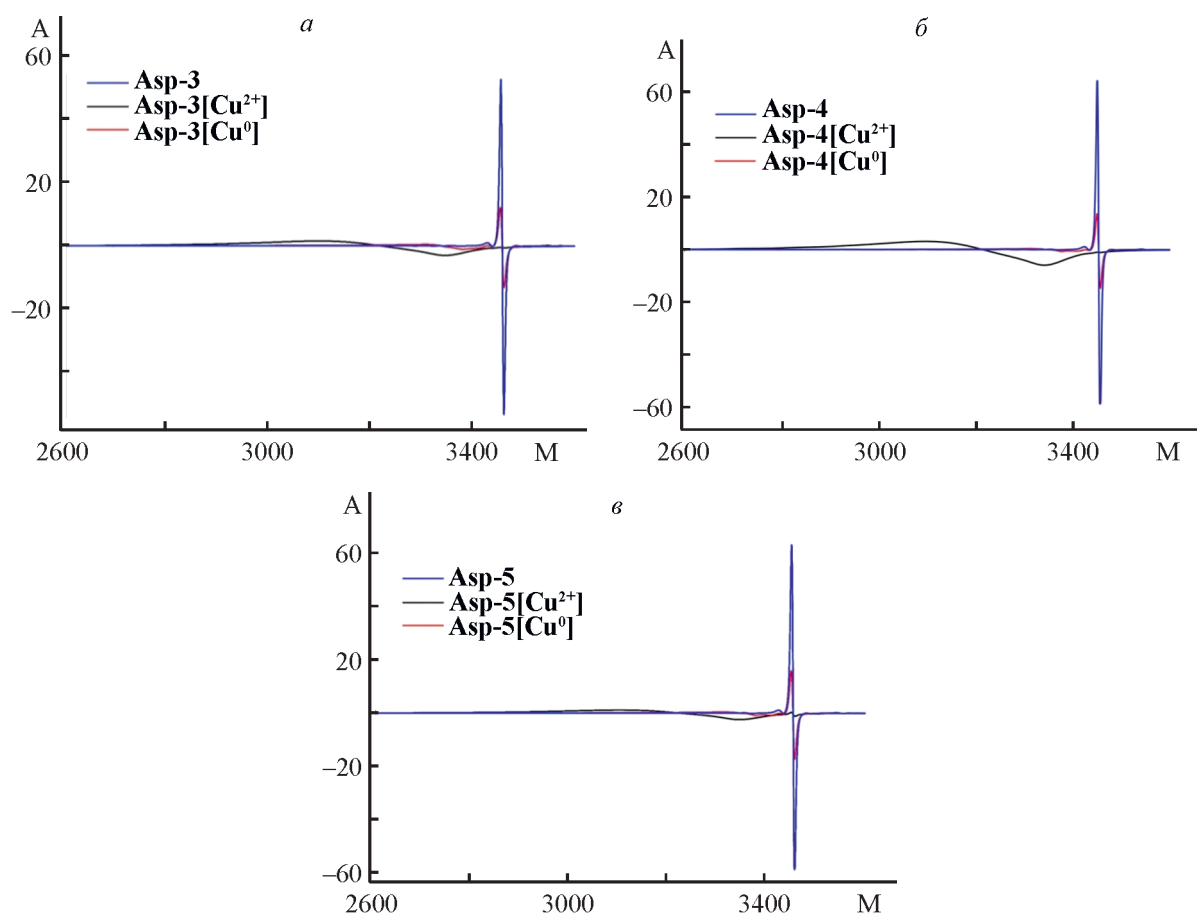
**Таблица 3.** Значение величин C/N продуктов окисления и окисления-сульфирования, а также доли серы, азота и кислорода по отношению к углероду по данным элементного состава

Шифр	C/N	S/C	O/C	N/C
<b>Asp-0</b>	10.98	0.03	0.03	0.02
<b>Asp-3</b>	13.23	0.19	0.41	0.01
<b>Asp-1</b>	12.53	0.04	0.24	0.02
<b>Asp-4</b>	23.17	0.16	0.57	0.02
<b>Asp-2</b>	11.24	0.04	0.18	0.02
<b>Asp-5</b>	23.24	0.16	0.52	0.02

зователями с дентатностью больше двух, и способны связывать множество катионов металлов. Так как реакции окисления и электрофильного замещения приводят к образованию периферических функциональных групп, то с высокой вероятностью возможно их взаимное влияние из-за перераспределения электронной плотности и различных электронных

эффектов. Взаимное относительное расположение центров комплексообразования может приводить к увеличению константы связывания лиганда с катионом металла за счет хелатного эффекта, тем самым повышая эффективность комплексообразования. Окисление асфальтенов в жестких условиях с последующим сульфированием приводит к тому, что на периферии полиароматического ядра будут отсутствовать алкильные заместители, которые также участвуют в процессах окисления-восстановления. Следовательно, в процессе использования окислительно-восстановительного ионообменного материала в реакции окисления-восстановления будут вступать только связанные катионы меди, а само асфальтеновое ядро не будет подвергаться химическим реакциям.

При изучении комплексов асфальтенов с катионами Cu(II) методом ЭПР-спектроскопии, наблюдаются общие закономерности (рис. 1). Так, в ЭПР-спектрах исходных асфальтенов (**Asp-3**, **Asp-4**, **Asp-5**) имеются интенсивные сигналы, соответствующие свободным стабильным радикалам (ССР)



**Рис. 1.** ЭПР-спектры соединений при 293 К и частоте 9.71 ГГц: а) **Asp-3**, **Asp-3[Cu<sup>2+</sup>]**, **Asp-3[Cu<sup>0</sup>]**; б) **Asp-4**, **Asp-4[Cu<sup>2+</sup>]**, **Asp-4[Cu<sup>0</sup>]**; в) **Asp-5**, **Asp-5[Cu<sup>2+</sup>]**, **Asp-5[Cu<sup>0</sup>]**.

асфальтенов. Для комплексов исходных соединений с двухвалентной медью сигналы ССР асфальтенов подавляются, и в спектре проявляются сигналы, характерные для донорно-акцепторных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ . Это связано с наиболее вероятным представлением радикалов углеродного типа, характерных для асфальтенов, в виде пар  $\text{=C—Ag—CR—H}$  или  $\text{=C(—O•)—Ag—CR—H}$ , где Ag — сложный полиароматический (альтернантный или неальтернантный) радикал, стабилизирующийся за счет делокализации электрона по поликонденсированному фрагменту, стерически защищенному от атаки других радикалов, а R — донорная ( $\text{—COO—}$ ,  $\text{—SO}_3\text{—}$ ,  $\text{—O—}$ ) или, (как правило) акцепторная функциональная группа ( $\text{—C(O)—}$ ,  $\text{SO}_2$ ), также понижающая окислительно-восстановительный потенциал и стабилизирующая равновесное состояние асфальтенов с радикалами. Введение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  приводит как к восстановлению части радикалов до анионов, так и к сдвигу равновесного количества донорных групп (способных к координации), что вновь приводит уже к сдвигу равновесия с уменьшением количества радикалов. В координировании осуществляется также и прямой отбор асфальтенов по донорным свойствам. Наиболее подробно такие окислительно-восстановительные равновесия изучены на примере семидионных и семихинонных систем [25, 26]. При восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu(0)}$  сигналы двухвалентной меди исчезают и в спектре вновь проявляются сигналы ССР асфальтенов с гораздо меньшей интенсивностью, что может быть также объяснено участием связанных атомов  $\text{Cu(0)}$  в частичном перераспределении электронной плотности.

На основании данных ЭПР-спектроскопии были рассчитаны величины g-факторов полученных комплексов меди (табл. 4).

Значения величин g-факторов хорошо согласуются с литературными значениями, характерными для комплексов меди октаэдрического строения [27]. Наиболее вероятно, что экваториальное положение в комплексе будут занимать кислородсодержащие фрагменты асфальтенов, такие как  $\text{—COOH}$  и  $\text{—SO}_3\text{H}$ ; аксиальное положение с наибольшей вероятностью будут занимать молекулы воды.

**Таблица 4.** Величины g-факторов комплексов окисленных/сульфированных асфальтенов с двухвалентной медью

Шифр	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Asp-3[ $\text{Cu}^{2+}$ ]	2.250	2.137
Asp-4[ $\text{Cu}^{2+}$ ]	2.244	2.136
Asp-5[ $\text{Cu}^{2+}$ ]	2.246	2.132

## Заключение

Установлено, что при постадийном окислении-сульфировании наблюдаются значительные изменения в структурно-групповом и элементном составе асфальтенов. По данным элементного анализа происходит увеличение значений C/H, а также O/C и S/C модифицированных асфальтенов в виду образования карбоксильных и сульфокислотных групп, что также подтверждается данными ИК-спектроскопии и значениями COE. С помощью ЭПР-спектроскопии показано наличие комплексобразования между модифицированными асфальтенами и катионами меди. Для комплексов «асфальтены-катионы меди» показано исчезновение сигналов ССР асфальтенов, которые вновь проявляются при восстановлении меди. Синтезированы новые окислительно-восстановительные ионнообменные материалы на основе нефтяных асфальтенов, которые могут найти широкое применение в качестве катализаторов окислительно-восстановительных химических процессов или применяться для обескислороживания водных сред.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

## Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского центра «Казанского научного центра Российской академии наук» за проведенные исследования.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия информации в этой статье.

## Информация об авторах

Шабалин Константин Васильевич, н.с.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0166-2332>  
Мусин Ленар Инарикович, н.с., к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8318-8293>  
Фосс Лев Евгеньевич, с.н.с., к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3373-185X>

Нагорнова Ольга Анатольевна, м.н.с.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1898-5261>  
 Морозов Владимир Иванович, н.с., к.х.н.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-3428>  
 Борисов Дмитрий Николаевич, зав. лаб. ФХВНК,  
 к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3755-7764>  
 Якубов Махмут Ренатович, зав. лаб. ПНПБ, д.х.н.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

### Список литературы

1. Полянский Н. Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. 213 с.
2. Ariffin N., Abdullah M. M. A. B., Zainol R. R. M. A., Murshed. M. F. Geopolymer as an adsorbent of heavy metal: A review // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1885. N 1. P. 020030-1–020030-6. <https://doi.org/10.1063/1.5002224>
3. Кассиди Г. Д., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры. Л.: Химия, 1967. 272 с.
4. Турабжанов С. М., Пулатов Х. Л. Исследование возможности получения ионитов для очистки сточных вод на основе вторичных продуктов химических предприятий // Химическая промышленность. 2017. Т. 94. № 5. С. 231–238.
5. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 5. С. 55–63.
6. Nagornova O. A., Foss L. E., Shabalin K. V., Musin L. I., Borisov D. N., Yakubov M. R. Preparation of asphaltene-based anion-exchange resins and their adsorption capacity in the treatment of phenol-containing wastewater // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. N 5. P. 624–630. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060013> [Нагорнова О. А., Фосс Л. Е., Шабалин К. В., Мусин Л. И., Борисов Д. Н., Якубов М. Р. Получение анионитов на основе асфальтенов и их адсорбционная способность для очистки фенолсодержащих вод // Петролеомика. 2021. Т. 1. № 1. С. 108–115. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010107>].
7. Мамченко А. В., Якименко Т. И. Умягчение воды ионитами // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 8. С. 728–740.
8. Bunker J. W., Li N. C. Chemistry of asphaltenes // Am. Chem. Soc., 1981. 260 p.
9. Foss L. E., Shabalin K. V., Musin L. I., Nagornova O. A., Salikhov R. Z., Borisov D. N., Musin R. Z., Yakubov M. R. Synthesis of asphaltene-based strongly acidic sulfonated cation exchangers and determination of their catalytic properties in the 2,2-dimethyl-1, 3-dioxolane synthesis reaction // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 6. P. 709–715. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060055>.
10. Siddiqui M. N., Kazi I. W. Chlorination, nitration, and amination reactions of asphaltene // Petroleum Science and Technology. 2014. V. 32. N 24. P. 2987–2994. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.924528>
11. Borisov D. N., Foss L. E., Shabalin K. V., Musin L. I., Musin R. Z. Oxidative cleavage of asphaltenes under mild conditions // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2019. V. 55. N 5. P. 552–556. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-01065-x>
12. Zagorodni A. A. Ion exchange materials: properties and applications. Elsevier, 2006. 477 p.
13. Kravchenko T. A., Sotskaya N. V., Konev D. V., Peshkov S. V. Kinetics of the chemical deposition of ultrafine copper in a sulfocationite // Russ. J. of Physic. Chemistry A. 2004. V. 78. N 10. P. 1637–1641.
14. Горшков В. С., Захаров П. Н., Полянский Л. Н., Чайка М. Ю., Кравченко Т. А., Крысанов В. А. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. N 4. С. 601–613.
15. Kravchenko T. A., Zelenskii E. S., Krysanov V. A., Kalinichev A. I., Höll W. H. Selective extraction and concentration of dispersed copper from dilute solutions of copper and zinc ions with weakly basic aminoanionites // Russ. J. of Physic. Chemistry. 2006. V. 80. N 9. P. 1498–1503. <https://doi.org/10.1134/S003602440609024X>
16. Zherebtsov S. I., Malyshenko N. V., Bryukhovetskaya L. V., Lyrshchikov S. Y., Ismagilov Z. R. Sorption of copper cations from aqueous solutions by brown coals and humic acids // Solid Fuel Chemistry. 2015. V. 49. N 5. P. 294–303. <https://doi.org/10.3103/S0361521915050110>
17. Najjar A. K., Orayth M. F., Nikitenko S. I. Separation of tin isotopes using redox ion-exchange chromatography // Polyhedron. 1993. V. 12. N 7. P. 791–794. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81760-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81760-X)
18. Helfferich F. Ion Exchange. McGraw Hill, New York, 1962. 360 p.
19. Calvente J. J., Narváez A., Domínguez E., Andreu R. Kinetic analysis of wired enzyme electrodes. Application to horseradish peroxidase entrapped in a redox polymer matrix // J. of Physic. Chemistry B. 2003. V. 107. N 27. P. 6629–6643. <https://doi.org/10.1021/jp030011p>
20. Pauliukaite R., Florescu M., Brett C. M. A. Characterization of cobalt- and copper hexacyanoferrate-modified carbon film electrodes for redox-mediated biosensors // J Solid State Electrochem. 2005. N 9. P. 354–362. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0632-8>
21. Roebuck A. K., Evering B. L. Sulfuric acid isomerization of methylalkanes, dimethylalkanes and dimethylcyclohexanes // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 7. P. 1631–1635.
22. Зеркаленкова М. В. Новые подходы и решения проблемы очистки сточных вод от хрома(VI) // Вестник Брянского гос. университета. 2010. Т. 4. С. 140–144.
23. Varma R. S., Meshram H. M., Dahiya R. Solid state oxidation of thiols to disulfides using ammonium persulfate // Synthetic Communications. 2000. V. 30. N 7. P. 1249–1255. <https://doi.org/10.1080/00397910008087146>

24. *Лопатин Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 295 с.
25. *Jackson R. A.* Landolt–Börnstein. numerical data and functional relationships in science and technology. new series, group II. Vol. 17. Subvolume C. Magnetic Properties of Free Radicals: Conjugated Carbon-Centred and Nitrogen Radicals. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 644 p.
26. *Jeziarski A., Drozd J., Jerzykiewicz M., Chen Y., Kaye K. J.* EPR in the environmental control: copper complexes and free radicals in soil and municipal solid waste compost // *Applied Magnetic Resonance*. 1998. V. 14. N 2–3. P. 275–282. <https://doi.org/10.1007/bf03161894>
27. *Garribba E., Micera G.* The determination of the geometry of Cu(II) complexes: an EPR spectroscopy experiment // *J. of Chem. Education*. 2006. V. 83. N 8. P. 1229–1232. <https://doi.org/10.1021/ed083p1229>