

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СКИПИДАРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

А.А. Остроушко¹, С.Ю. Меньшиков², Д.А. Роженцев³, Н.К. Ткачев³, А.Я. Голуб¹,
М.О. Тонкушина¹

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
alexander.ostroushko@urfu.ru

²ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»
620142, Россия, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
sergey.menshikov@m.ursmi.ru

³ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»
620066, Россия, Екатеринбург Академическая ул., 20

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.829

Аннотация: Показана каталитическая активность в реакции водно-эмульсионной полимеризации скипидара нескольких наноструктурированных материалов: нанокластерный полиоксометаллат кеплератного типа $Mo_{72}Fe_{30}$, нанопористое железо и нанопористый композит интерметаллидов $Pd_2In@Pd_3In$, полученные деаллоингом эквивалентных сплавов $Fe - Mn$ и $Pd - In$. Выход чистых политерпеновых смол при использовании инициирования персульфатом калия зависит от характера контактирования катализаторов и субстратов: жидкое-жидкое или твердое-жидкое-жидкое: для растворов полиоксометаллата и нанопористых металлических образцов, соответственно. В качестве реакционной среды для сравнения была взята система, не содержащая катализаторы. На основе полученных данных о температуре размягчения определена молекулярная масса образцов смолы. Для идентификации полученных продуктов использован метод инфракрасной спектроскопии. В реакционной среде (преимущественно водной) после выделения политерпеновых смол при помощи хроматографического анализа обнаружены такие ценные продукты как альфа-терпинеол, используемый как полупродукт для получения ароматизаторов и флотагент. **Ключевые слова:** наноструктурированные катализаторы инициирования, полиоксометаллаты, металлы, эмульсионная полимеризация, скипидар, политерпеновые смолы, персульфат калия.

1. Введение

В настоящее время процессы «зеленой» химии, в которых стараются использовать материалы, созданные природой, приобрели большую актуальность. Продукты естественного происхождения на протяжении многих лет использовались для получения технически важных материалов [1-3]. К таким процессам относится и синтез экологически безопасных политерпеновых смол (ПТС) [4-7] из природного сырья, например, скипидара, богатого бициклическим углеводородным соединением α -пиненом. ПТС используются, в частности, в качестве высокоадгезивных компонентов клеевых композиций.

Полимеризация α -пинена и некоторых других компонентов скипидара реализуется под воздействием катализаторов Фриделя-Крафтса

[4, 7] (хлориды алюминия, сурьмы). Такие катализаторы полимеризации с катионным иницированием чувствительны к воздействию следов воды, как и катализаторы на основе цеолитов [8]. В литературе имеются упоминания о введении в катализаторы добавок фосфорно-вольфрамовых гетерополикислот для управления процессами полимеризации [7].

Другим возможным и достаточно простым в реализации способом получения ПТС является радикальная эмульсионная полимеризация компонентов природных смол, когда в качестве ее инициатора выступает, например, пероксид водорода [9, 10]. Для эффективной реализации процессов в водную часть системы как правило вводится окислительно-восстановительная пара веществ [11], иногда используются эмульгаторы, от которых необходимо затем отмывать ПТС. Важным моментом здесь является приемлемое для реализации процессов соотношение взаимной растворимости, как правило, достаточно низкой, органического реагента и воды [9-12]. Удобным инициатором является персульфат аммония или более устойчивый персульфат калия [11]. При повышенных температурах персульфат претерпевает разложение и сам генерирует пероксид водорода и радикальные частицы [11]. Получение ПТС в присутствии окислителей [13, 14] может идти также с частичным образованием кислородсодержащих соединений и бензольных колец, которые связаны в олигомере через промежуточные углеводородные группы.

Нами сообщалось ранее [15, 16] о результатах исследований каталитической активности в реакции окисления йодид-ионов в присутствии персульфата и в реакции Фентона таких материалов, включающих железо, как водорастворимый пористый сферический нанокластерный полиоксометаллат [17] $Mo_{72}Fe_{30}$; частично окисленное нанопористое железо, полученное методом деаллоинга в солевых расплавах марганецсодержащего сплава. При этом показано, что каталитическое действие они оказывают на процесс разложения пероксида водорода [15, 18] с возникновением активных форм кислорода. Следует также отметить, что ранее были получены данные о межфазной каталитической активности композиций, включающих молибденовый полиоксометаллат, в реакциях селективного окисления α -пинена в широко используемые продукты вербенол и вербенон [2, 3]. В настоящей работе проведено изучение возможности использования названных материалов в качестве катализаторов иницирования процесса эмульсионной полимеризации скипидара в водной среде, содержащей персульфат калия. Дополнительно был исследован наноструктурированный композит старших интерметаллидов палладия с индием ($Pd_2In@Pd_3In$), полученный путем деаллоинга сплава палладий-индий в эвтектике $LiCl-KCl$ [19], т.к. металлы платиновой группы обладают хорошими каталитическими

свойствами, а также могут образовывать комплексы с α -пиненом [20], а сплавы палладия с индием обладают доказанной активностью в реакциях восстановления окислов азота [21] и реакция гидрирования диоксида углерода [22].

2. Экспериментальная часть

Эмульсионную полимеризацию скипидара богатого α -пиненом (ТУ 13-0281078-36-89 [23]) проводили в кювете на 100 мл с магнитной мешалкой и термостатированием. Соотношение водной и органической части реакционной системы задавали 25:1. В водный раствор вводили 1-2 мл насыщенного раствора $K_2S_2O_8$ и начинали отсчет времени реакции. В реакционную среду вводили 0,1 г полиоксометаллата $Mo_{72}Fe_{30}$, который растворялся главным образом в водной части, 0,3 г нанопористого металлического $Pd-In$ или Fe катализатора в виде таблетки. Затем добавляли 1,5 мл насыщенного раствора $K_2S_2O_8$ и начинали отсчет времени реакции. Процесс осуществляли без добавок эмульгаторов, что более удобно технологически, при 30°C в течение 1,5 часов. Полученный в виде сгустка желтоватого цвета образец ПТС извлекали из реакционной среды и сушили на воздухе до постоянной массы. Затем его подвергали анализу с точки зрения состава, структуры и термомеханических свойств (метод погружения стержня). ИК-спектры регистрировали в режиме неполного внутреннего отражения (ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 6700, Thermo Scientific). Элементный анализ реализован при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора ElvaX ProSpector. Анализ оставшихся летучих продуктов в водной фазе проводили, используя хроматограф Shimadzu GC-2030 с ПИД и капиллярной колонкой GsBP-5M.

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что во всех случаях при использовании разных катализаторов инициирования эмульсионной полимеризации получены образцы политерпеновой смолы, также, как и в опытах без использования катализаторов (только с персульфатом калия). Образцы обладали адгезионными свойствами. Инициатором полимеризации служат радикальные частицы распада пероксида, образующегося из персульфата, а $Mo_{72}Fe_{30}$, $Pd-In$, Fe катализируют такой распад. При этом выход ПТС довольно сильно различался (см. Таблицу 1).

Данные ИК-спектроскопии (рис. 1) указывают на то, что полученные олигомерные материалы (см. Таблицу 1) обладают одинаковым строением, содержат ароматические фрагменты. В спектрах обнаружены полосы, относящиеся к бензольному кольцу: валентные колебания 1602, 1490,

1452 cm^{-1} , плоскостные деформационные колебания C-H 1068 и 1028 cm^{-1} , внеплоскостные деформационные колебания C-H 756, 696 cm^{-1} . В целом спектр имеет большое сходство со спектром полистирола (см. рис. 1). По-видимому, путь полимеризации с точки зрения протекающих реакций и получаемого продукта соответствует данным, имеющимся в литературе [13, 14]. Таким образом, процесс приводит к образованию значительных количеств олигомера, который достаточно легко отделяется от реакционной среды. Можно полагать, что способность α -пинена и родственных соединений к образованию пероксидных форм способствует передаче цепи полимеризации от образующегося олигомера к последующим реагирующим молекулам.

Таблица 1. Результаты синтеза олигомеров (ПТС).

Катализатор	Выход олигомера, г	Температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$	Молекулярная масса по [14]
$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$	0,4	74	540
$\text{NP} - \text{Fe}$	0,2	62	495
$\text{NP} - \text{Pd}_2\text{In} @ \text{Pd}_3\text{In}$	0,3	71	522
Без катализатора	0,02	82	550

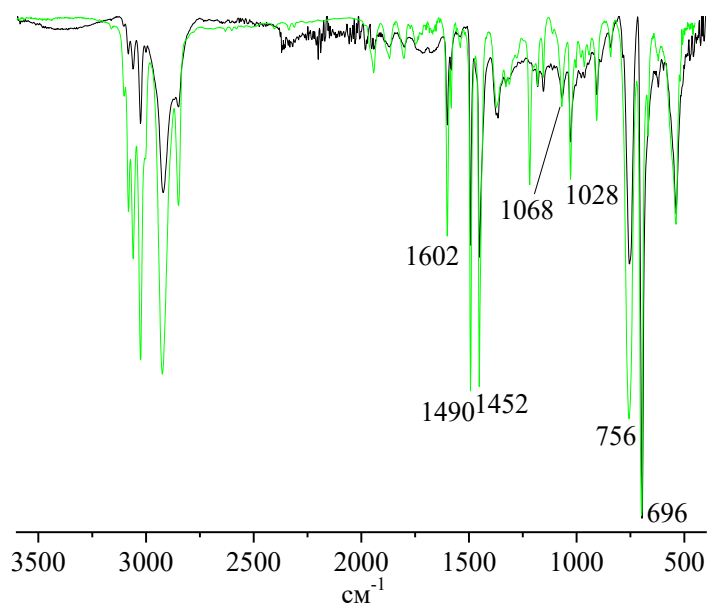


Рис. 1. ИК-спектр образца олигомера и его сравнение по базе данных спектрометра со спектром полистирола: черный – олигомер, зеленый - полистирол.

Элементный анализ показал в образцах ПТС, полученных с $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, наличие только следов железа (порядка 0,01 масс.%), молибден не обнаружен в пределах чувствительности прибора. Наличие калия во всех образцах ПТС не установлено. Следовательно, катализатор и инициатор остались в водной части реакционной системы, и это указывает на потенциальную возможность ее циклического использования, также как

легко отделяемых нанопористых металлических катализаторов, в том числе магнитосепарируемого железа. В составе оставшейся преимущественно водной части реакционной среды не были обнаружены альфа-пинен, бета-пинен, камфен (их содержание в исходном скипидаре было наибольшим). Однако на хроматограмме имелось более десятка сигналов более высококипящих продуктов окисления. В наибольшем количестве определен альфа-терпинеол методом нормализации (12,969%; время удерживания 14,294 мин.), используемый как полупродукт для ароматизаторов и флотагент. В ИК спектре олигомеров имелась широкая полоса в области 3100-3600 см⁻¹, относящаяся частично к этому продукту или колебаниям концевых –ОН групп.

Выход олигомерных продуктов с разными катализаторами в первую очередь связан с природой граничащих материалов при межфазном катализе. Для металлов – это твердое-жидкое-жидкое, а для Mo₇₂Fe₃₀ – жидкое-жидкое, что в данном случае немного предпочтительней. Молекулярная масса разных образцов ПТС изменялась в пределах ~50 ед. (см. Таблицу 1).

4. Заключение

Результаты экспериментов показали, что нанопористые металлические продукты железо и интерметаллиды палладий-индий (получены деаллоингом сплавов), нанокластерный полиоксометаллат Mo₇₂Fe₃₀ эффективно катализируют процесс эмульсионной полимеризации скипидара (α-пинена), инициируемый персульфатом калия. Получаемые в отсутствие эмульгаторов политерпеновые смолы, которые могут быть использованы в качестве адгезивов, легко отделяются от водной части реакционной среды и практически не содержат неорганических примесей. Молекулярная масса ПТС имеет средние оценочные значения 495-550, температура размягчения 72±10°C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-20073. Авторы благодарят Малышева А.Н. за помощь в хроматографии.

Библиографический список:

1. **Ustimenko, Yu.P.** Synthesis of chiral pinopyridines using catalysis by metal complexes / Yu.P. Ustimenko, A.M. Agafontsev, A.V. Tkachev // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2022. – V. 58. – I. 2-3. – P. 135-143. DOI: 10.1007/s10593-022-03066-x.
2. **Ильина, И.И.** Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов / И.И. Ильина, Н.В. Максимчук, В.А. Семиколонов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2004. – V. 48. – № 3. – С. 38-53.
3. **Men'shikov, S.Yu.** A comparative study of aerobic oxidation of turpentine / S.Yu. Men'shikov, Yu.V. Mishina, Yu.V. Mikushina, A.A. Ostroushko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – V. 81. – № 1. – P. 52-54. DOI: 10.1007/s11167-008-1012-4.
4. **Roberts, W.J.** Study of the polymerization of α- and β-pinene with friedel–crafts type catalysts /

- W.J. Roberts, A. R. Day // Journal of the American Chemical Society. 1950. – V. 72. – I. 3. – P. 1226-1230. DOI: 10.1021/ja01159a044.
5. **Sahu, P.** Terpene based elastomers: synthesis, properties, and application / P. Sahu, A.K. Bhowmick, G. Kali // Processes. – 2020. – V. 8. – I. 5. – Art. № 553. – 21 p. DOI: 10.3390/pr8050553.
6. **Liu, S.** Polymerization of α -pinene using Lewis acidic ionic liquid as catalyst for production of terpene resin / S. Liu, L. Zhou, S. Yu, et al. // Biomass and Bioenergy. – 2013. – V. 57. – P. 238-242. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.06.005.
7. **Радбиль, А.Б.** Полимеризация альфа-пинена в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса / А.Б. Радбиль, Т.А. Журинова, Е.Б. Старостина, Б.А. Радбиль // Химия растительного сырья. – 2004. – № 4. – С. 39-48.
8. **Рязанова, Т.В.** Кинетические закономерности процесса изомеризации скипидара на цеолите «Сахаптин» / Т.В. Рязанова, Г.В. Тихомиров, С.В. Соболева, А.Б. Радбиль // Химия растительного сырья. – 2000. – 1. – P. 89-93.
9. **Johanson, A.J.** Emulsion polymerization of myrcene / A.J. Johanson, F.L. McKennon, L.A. Goldblatt // Industrial & Engineering Chemistry. – 1948. – V. 40. – I. 3. – P. 500-502. DOI: 10.1021/ie50459a033.
10. **Noppalit, S.** A renewable terpene derivative as a bio-sourced elastomeric building block in the design of functional acrylic copolymers / S. Noppalit, A. Simula, N. Ballard et al. // Biomacromolecules. – 2019. – V. 20. – I. 6. – P. 2241-2251. DOI: 10.1021/acs.biomac.9b00185.
11. **Braun, D.** Praktikum der makromolekularen organischen Chemie / D. Braun, H. Cherdron, W. Kern – Verlag, Heidelberg, 1966. – 250 p. (In German).
12. **Елисеева, И.В.** Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / И.В. Елисеева, С.С. Иванчев, С.И. Кучанов, А.В. Лебедев. – М.: Химия, 1976, – 239 с.
13. **Harvey, B.G.** Sustainable hydrophobic thermosetting resins and polycarbonates from turpentine / B.G. Harvey, A.J. Guenther, T.A. Koontz et al. // Green Chemistry. – 2016. – V. 18. – I. 8. – P. 2416-2423. DOI: 10.1039/c5gc02893k.
14. **Ng, F.** Bio-based aromatic epoxy monomers for thermoset materials / F. Ng, G. Couture, C. Philippe, V. Boutevin, S. Caillol // Molecules. – 2017. – V. 22. – I. 1. – Art. № 149. – 48 p. DOI: 10.3390/molecules22010149.
15. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие нанокластерного полиоксометаллата $\{Mo_7Fe_{30}\}$ на окисление персульфатом йодид-ионов / С.Ю. Меньшиков, К.А. Белозерова, А.А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 853-859. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.853.
16. **Роженцев, Д.А.** Каталитические свойства в гетерогенной реакции Фентона поверхности нанопористого железа, полученного посредством электрохимического деаллоинга в расплавленных хлоридных смесях / Д.А. Роженцев, Р.Р. Мансуров, Н.К. Ткачев, О.В. Русских, А.А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – 13. – С. 919-927. DOI: 10.26456/pcasenn/2021.13.919.
17. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
18. **Mokhtari, R.** Visible-light driven catalase-like activity of blackberry-shaped Mo_7Fe_{30} nanovesicles: combined kinetic and mechanistic studies / R. Mokhtari, A. Rezaeifard, M. Jafarpour, A. Farrokhi // Catalysis Science & Technology. – 2018. – V. 8. – I. 18. – P. 4645-4656. DOI: 10.1039/c8cy00603b.
19. **Rozhentsev, D.A.** Synthesis of a $Pd_2In - Pd_3In$ bi-continuous nanoporous structure by electrochemical dealloying in molten salts / D.A. Rozhentsev, N.I. Shurov, N.K. Tkachev // Dalton Transactions. – 2021. – V. 50. – I. 45. – P. 16720-16725. DOI:10.1039/D1DT03034E
20. **Кокина, Т.Е.** Комплексы $PdCl_2$ с оптически активными гибридными лигандами, построенными из молекул α -пинена и β -аланина / Т.Е. Кокина, Л.А. Глинская, К.С. Маренин и др. // Координационная химия. – 2017. – Т. 43. – № 4. – С. 212-221. DOI: 10.7868/S0132344X17030045.
21. **Jeon, J.** $PdIn$ -based pseudo-binary alloy as a catalyst for NO_x removal under lean conditions / J. Jeon, H. Nam, F. Xing et al. // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10. – I. 19. – P. 11380-11384. DOI: 10.1021/acscatal.0c03427.
22. **García-Trencó, A.** $PdIn$ intermetallic nanoparticles for the hydrogenation of CO_2 to methanol / A. García-Trencó, A. Regoutz, E.R. White et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 220. – P. 9-18. DOI:10.1016/J.APCATB.2017.07.069.
23. Скипидар сульфатный очищенный: ТУ 13-0281078-36-89. – Взамен ОСТ13-115-81; введ. 01.01.1990. М., 1990. – 24 с.

References:

1. Ustimenko Yu.P., Agafontsev A.M., Tkachev A.V. Synthesis of chiral pinopyridines using catalysis by metal complexes, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2022, vol. 58, issue 2-3, pp. 135-143. DOI: 10.1007/s10593-022-03066-x.
2. Il'ina I.I., Maksimchuk N.V., Semikolenov V.A. Kataliticheskij sintez dushistykh veshchestv iz rastitel'nykh monoterpenov [Catalytic synthesis of aromatic substances from plant monoterpenes], *Rossiiskij himicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2004, vol. 48, no. 3, pp. 38-53. (In Russian).
3. Men'shikov S.Yu., Mishina Yu.V., Mikushina Yu.V., Ostroushko A.A. A comparative study of aerobic oxidation of turpentine, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81. no. 1, pp. 52-54. DOI: 10.1007/s11167-008-1012-4.
4. Roberts W.J., Day A.R. Study of the polymerization of α - and β -pinene with friedel–crafts type catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, vol. 72, issue 3, pp. 1226-1230. DOI: 10.1021/ja01159a044.
5. Sahu, P., Bhowmick A.K., Kali G. Terpene based elastomers: synthesis, properties, and applications, *Processes*, 2020, vol. 8, issue 5, art. no. 553, 21 p. DOI: 10.3390/pr8050553.
6. Liu S., Zhou L., Yu S. et al. Polymerization of α -pinene using Lewis acidic ionic liquid as catalyst for production of terpene resin, *Biomass and Bioenergy*, 2013. vol. 57, pp. 238-242. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.06.005.
7. Rabdil A.B., Shurinova T.A., Starostina E.B., Rabdil B.A. Polimerizatsiya al'fa-pinena v prisutstvii katalizatorov Fridelya-Kraftsa [Polymerization of Alpha-Pinene in the Presence of Friedel-Crafts Catalysts], *Khimiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of Plant Raw Materials]*, 2004, no. 4, pp. 39-48. (In Russian).
8. Ryazanova T.V., Tikhomirova G.V., Soboleva S.V., Rabdil A.B. Kineticheskie zakonomernosti protsessa izomerizatsii skipidara na tselolite «Sakhaptin» [Kinetic regularities of the process of turpentine isomerization on zeolite «Sahaptin»], *Khimiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of Plant Raw Materials]*, 2000, no. 1, pp. 89-93. (In Russian).
9. Johanson A.J. McKennon F.L., Goldblatt L.A. Emulsion polymerization of myrcene, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1948, vol. 40, issue 3, pp. 500-502. DOI: 10.1021/ie50459a033.
10. Noppalit S., Simula A., Ballard N. et al. A renewable terpene derivative as a bio-sourced elastomeric building block in the design of functional acrylic copolymers, *Biomacromolecules*, 2019, vol. 20, issue 6, pp. 2241-2251. DOI: 10.1021/acs.biomac.9b00185.
11. Braun D., Cherdron H., Kern W. *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*. Verlag, Heidelberg, 1966, 250 p. (In German).
12. Eliseeva I.V., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V. *Emul'sionnaya polimerizatsiya i ee primeneniye v promyshlennosti* [Emulsion polymerization and its application in industry]. – Moscow, Khimiya Publ., 1976, 239 p.
13. Harvey B.G., Guenther A.J., Koontz T.A. et al. Sustainable hydrophobic thermosetting resins and polycarbonates from turpentine, *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, issue 8, pp. 2416-2423. DOI: 10.1039/c5gc02893k.
14. Ng F., Couture G., Philippe C., Boutevin B., Caillol S. Bio-based aromatic epoxy monomers for thermoset materials, *Molecules*, 2017, vol. 22, issue 1, art. no. 149, 48 p. DOI: 10.3390/molecules22010149.
15. Menshikov S.Yu., Belozeroва K.A., Ostroushko A.A. Vozdeystvie nanoklasternogo polioksometallata $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ na okisleniye persulfatom jodid-ionov [Influence of the nanocluster $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ polyoxometalate on oxidation of iodine-ions by persulfate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 853-859. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853. (In Russian).
16. Rozhentsev D.A., Mansurov R.R., Tkachev N.K., Russkikh O.V., Ostroushko A.A. Kataliticheskie svoystva v geterogennoi reaktsii Fentona poverkhnosti nanoporistogo zheleza, poluchennogo posredstvom ehlektrokhimicheskogo dealloinga v rasplavlennykh khloridnykh smesyakh [Catalytic properties in the heterogeneous Fenton reaction of the surface of nanoporous iron obtained by electrochemical dealloying in melted chloride mixtures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 919-927. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.919. (In Russian).
17. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, issue 21, pp. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
18. Mokhtari R., Rezaeifard A., Jafarpour M., Farrokhi A. Visible-light driven catalase-like activity of blackberry-shaped $Mo_{72}Fe_{30}$ nanovesicles: combined kinetic and mechanistic studies, *Catalysis Science &*

Technology, 2018, vol. 8, issue 18, pp. 4645-4656. DOI: 10.1039/c8cy00603b.

19. Rozhentsev D.A., Shurov N.I., Tkachev N.K. Synthesis of a Pd₂In – Pd₃In bi-continuous nanoporous structure by electrochemical dealloying in molten salts, *Dalton Transactions*, 2021, vol. 50, issue 45, pp. 16720-16725. DOI: 10.1039/D1DT03034E.

20. Kokina T.E., Glinskaya L.A., Marenin K.S. et al. Complexes PdCl₂ with optically active hybrid ligands built of α-pinene and β-alanine molecules, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, vol. 43, no. 4, pp. 213-222. DOI: 10.1134/S1070328417030034.

21. Jeon J., Ham H., Xing F. et al. PdIn-based pseudo-binary alloy as a catalyst for NO_x removal under lean conditions, *ACS Catalysis*, 2020, vol. 10, issue 19, pp. 11380-11384. DOI: 10.1021/acscatal.0c03427.

22. Garcia-Trenco A., Regoutz A., White E.R. et al. PdIn intermetallic nanoparticles for the hydrogenation of CO₂ to methanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 220, pp. 9-18. DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.07.069.

23. *Skipidar sulfatnyj ochishchennyj* [Purified sulfate turpentine]. Specifications RF, no. 13-0281078-36-89. Moscow, 1990. 24 p. (In Russian).

Original paper

**NANOSTRUCTURED CATALYSTS OF THE TURPENTINE EMULSION
POLYMERIZATION UNDER THE INFLUENCE OF POTASSIUM PERSULPHATE**

A.A. Ostroushko¹, S.Yu. Menshikov², D.A. Rozhentsev³, N.K. Tkachev³, A.Ya. Golub¹,
M.O. Tonkushina¹

¹*Ural Federal University¹, Ekaterinburg, Russia*

²*Ural State Mining University², Ekaterinburg, Russia*

³*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.829

Abstract: We have revealed the catalytic activity for initiating the water-emulsion turpentine polymerization of some nanostructured materials such as Keplerate type Mo₇₂Fe₃₀ nanocluster polyoxometalate, nanoporous iron and nanoporous composite of intermetallic compounds Pd₂In@Pd₃In obtained by dealloying of equiatomic alloys Fe – Mn and Pd – In. For polyoxometalate solutions and nanoporous metal samples, respectively, the yield of sufficiently pure polyterpene resins when using the potassium persulphate initiation depends on the nature of the contact between the catalysts and substrates: solid-liquid-liquid or liquid-liquid. A system that did not contain catalysts was taken as the reaction medium for comparison. Based on the obtained data on the softening point, the molecular weight of the resin samples was determined. Infrared spectroscopy was used to identify the obtained products. In the reaction medium (mainly aqueous) after the isolation of polyterpene resins, chromatographic analysis revealed so valuable products as alpha-terpineol, which is used as an intermediate for obtaining flavors and flotation agents.

Keywords: Nanostructured initiation catalysts, polyoxometalates, metals, emulsion polymerization, turpentine, polyterpene resins, potassium persulfate.

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, заведующий Отделом химического материаловедения ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Меньшиков Сергей Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии ФБГОУ ВО «Уральского государственного горного университета»

Роженцев Данил Александрович – младший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук

Ткачев Николай Константинович – д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук»

Голуб Алексей Яковлевич – ассистент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,
наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14**

Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., научный сотрудник Отдела химического материаловедения Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher, Head of Department of Chemical Materials Science, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Sergei Yu. Menshikov – Ph. D., Docent, Chemistry Department, Ural State Mining University

Danil A. Rozhentsev – Junior Researcher, The Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Nikolai K. Tkachev – Dr. Sc., Chief Researcher, Molten Salts Laboratory, The Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Alexey Ya. Golub – Assistant, Department of Analytical Chemistry and Environmental Chemistry, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Researcher, Department of Chemical Materials Science, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 29.08.2022; после рецензирования/ revised: 27.09.2022; принята/accepted 02.10.2022.