

УДК 544.022.58

Оригинальная статья

## Воздействие $\text{FeSO}_4$ , наноразмерного серебра и кластера $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ на окисление этиленгликоля $\text{H}_2\text{O}_2$

С.Ю. Меньшиков<sup>1</sup>, А.Н. Малышев<sup>1,2</sup>, В.С. Курмачева<sup>1</sup>, С.А. Федоров<sup>1,3</sup>,  
М.О. Тонкушина<sup>2</sup>, А.А. Остроушко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

620142, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>3</sup>ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»

620016, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101  
sergey.menshikov@m.ursmi.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.933

**Аннотация:** Изучены каталитические свойства  $\text{FeSO}_4$ , нанокластерного железомолибденового полиоксометаллата  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  и наноразмерного металлического серебра при жидкофазном окислении водного раствора этиленгликоля пероксидом водорода. Для определения продуктов окисления, содержащих альдегидную группу, в пробы оксидатов добавлялся о-фенилендиамин. Полиоксометаллат  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  синтезировали по широко известной и используемой на практике двухстадийной методике. Коллоидный раствор серебра получали по методике, которая берет за основу метод Туркевича. По данным анализа, проведенного на лазерном анализаторе размеров частиц, основная доля частиц серебра имеет размеры около 2 нм. Анализ непрореагировавшего этиленгликоля проводили методом ГХ-ПИД. По конверсии этиленгликоля установлено, что наибольшую активность при примерно одинаковом % содержании катализатора в исходной реакционной смеси проявляет наноразмерное металлическое серебро. При этом среди продуктов окисления при добавлении о-фенилендиамина отмечено наличие соединений с альдегидной группой, время выхода которых из хроматографической колонки больше, чем у исходного этиленгликоля.

**Ключевые слова:** полиоксометаллат, кеплерат,  $\text{FeSO}_4$ , наноразмерное металлическое серебро, каталитические свойства, окисление этиленгликоля,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 1. Введение

Реакция взаимодействия этиленгликоля (ЭГ) с пероксидом водорода была использована для изучения каталитических свойств сульфата железа, нанокластерного полиоксометаллата (ПОМ) и наноразмерного металлического серебра в условиях близких к уже применявшимся в реакции взаимодействия фенола с насыщенным раствором персульфата в спиртовой среде. [1]. Наличие каталитических свойств сульфата железа (II) – удобно изучать при использовании в качестве модельной реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$  (реактив Фентона) при обезвреживании фенола и его производных в водном растворе [2]. В то же время каталитическое перекисное окисление этиленгликоля для увеличения конверсии субстрата при жидкофазной реакции желательно проводить в щелочной среде [3]. Следует сказать, что

промышленные процессы окисления этиленгликоля, например, в глиоксаль, реализованы реакцией дегидрирования в паровой фазе на серебряных катализаторах [4]. Однако для серебряных катализаторов парофазного получения оксида этилена в качестве альтернативы рассматривается жидкофазное каталитическое перекисное окисление, позволяющее получить целевой продукт без образования диоксида углерода [5], а для серебряных катализаторов парофазного получения формалина имеется альтернативный процесс использования оксидных железо-молибденовых катализаторов, на которых к тому же не происходит образования водорода [6]. Целью настоящего исследования было сравнение каталитической активности гомогенного сульфата железа и гетерогенных образцов наноразмерного серебра и полиоксометаллата  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  (кеплерата) при одинаковом массовом соотношении в жидкофазном окислении  $H_2O_2$ . Ранее было показано, что кеплерат является гетерогенным катализатором, так как зависимость скорости окисления иодид-ионов насыщенным раствором персульфата от навески  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  не линейна [7].

## 2. Экспериментальная часть

Полиоксометаллат  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  синтезировали по широко известной и используемой на практике двустадийной методике [8, 9], предварительно получая родственный ПОМ  $\{Mo_{132}\}$  [10] с замещением в нем пятивалентного молибдена на ионы  $Fe^{3+}$ . В качестве исходных реагентов использовали гептамолибдат аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  квалификации «х. ч.», гидразин серноокислый  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  квалификации «ч. д. а.», ацетат аммония  $CH_3COONH_4$  квалификации «х. ч.», уксусная кислота ледяная  $CH_3COOH$  квалификации «х. ч.», этиловый спирт медицинский  $C_2H_5OH$  95% и диэтиловый эфир  $C_2H_5OC_2H_5$  квалификации «ч. д. а.», хлорид железа (III) шестиводный  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  Panreac (содержание основного вещества 97-102%), ацетат натрия  $Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$  квалификации «ч. д. а.», соляная кислота  $HCl$  квалификации «ос. ч.» и хлорид натрия  $NaCl$  квалификации «ч. д. а.». Для кинетических экспериментов использовали  $FeSO_4 \cdot 3H_2O$  квалификации «х. ч.».

В нашей работе кинетическую кривую зависимости прореагировавшего этиленгликоля от времени для серебряного катализатора, полученную на том же оборудовании, которое ранее применялось для изучения кинетики реакции окисления иодид-ионов с использованием метода фотометрии [7], обрабатывали в программе Origin с функцией  $C = A(1 - e^{-kt})$  – Vox Lucas 1, где  $A$  – предэкспоненциальный

множитель, а  $k$  – константа скорости реакции. В остальных случаях константу скорости реакции не рассчитывали из-за низкой конверсии этиленгликоля, а каталитическую активность образцов сравнивали только по конверсии субстрата. Содержание этиленгликоля определяли газохроматографически из реакционной смеси после пробоподготовки с использованием хроматографа Shimadzu GC-2030 с ПИД (капиллярная колонка HP-FFAP – 50 м, 0,32 мм, 0,5 мкм), отбирая аликвоты через 0, 5, 15, 60 и 120 минут аналогично работе [1]. При этом реакцию проводили при 60°C после добавления к 100 мл водного раствора этиленгликоля в термостатированной кювете с перемешиванием магнитной мешалкой не насыщенного раствора  $K_2S_2O_8$ , а 0,5 мл раствора  $H_2O_2$  с концентрацией 36% в присутствии каталитических количеств наноразмерного серебра, кеплерата или  $FeSO_4$ . Реакционную смесь, полученную после реакций окисления, также качественно анализировали с добавлением избытка о-фенилендиамина методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

В данной работе коллоидный раствор серебра получали по методике [11], которая берет за основу метод Туркевича [12-14]. В стеклянную термостойкую коническую колбу (объем ее 250 мл) заливали 80 мл раствора  $AgNO_3$  концентрацией 0,002 М. Далее колбу помещали на плитку, плавно нагревали раствор до температуры его кипения, контролируя объем раствора и активно перемешивая. Скорость перемешивания – 400 об/мин. После начала кипения в колбу добавляли 16 мл раствора цитрата натрия концентрацией 0,0075 М. Соотношение концентраций растворов  $AgNO_3$  к  $Na_3C_6H_5O_7$  должно сохраняться 4:3; а соотношение объемов растворов  $AgNO_3$  к  $Na_3C_6H_5O_7$  – 5:1. Температура кипения раствора составляла около 99°C. Измерение производилось ртутным термометром с точностью  $\pm 0,5^\circ C$ . После появления светло-желтой окраски температуру снижали до 88-89°C. Выдерживали раствор при таких условиях 20 мин. В итоге получали коллоидный раствор серебра мутного серовато-желтого цвета с хорошо выраженной голубоватой опалесценцией. Суммарный объем раствора составлял около 95 мл, его  $pH$  был равен 6,4-6,6. То, что в растворе присутствуют именно частицы металлического серебра, подтверждается рентгенофазовым анализом сухого остатка коллоидного раствора. По данным анализа, проведенного на лазерном анализаторе размеров частиц, основная доля частиц имеет размеры около 2 нм. Стоит отметить, что за счет реакции «серебряного зеркала», на стенках колбы осаждалось от 13,6 до 18,8 мас.% серебра. Таким образом, конечная концентрация серебра в растворе составляла 150-160 мг/л.

### 3. Результаты и их обсуждение

Сравнение каталитической активности образцов осуществляли по конверсии этиленгликоля в течение 2 часов. Массовое и молярное соотношение реагентов в исходном реакционном растворе приведено в Таблице 1. Конверсию этиленгликоля определяли по интенсивности сигнала соответствующего компонента (методом нормализации, см. Таблицу 2).

Таблица 1. Массовое и молярное соотношение реагентов.

| № | Этиленгликоль (ЭГ), г; моль | $H_2O_2$ , г; моль | Катализатор (Кт), г; моль                | Вода, г; моль | Молярное соотношение ЭГ: $H_2O_2$ :Кт:Вода |
|---|-----------------------------|--------------------|------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|
| 1 | 0,55;0,009                  | 0,6; 0,0175        | $FeSO_4$ , 0,0095; $6,25 \times 10^{-5}$ | 99; 5,45      | 1:1,94:0,0069:606                          |
| 2 | 0,55;0,009                  | 0,6; 0,0175        | $Ag$ 0,0173. 0,00016                     | 99; 5,45      | 1:1,94: 0,004:606                          |
| 3 | 0,55;0,009                  | 0,6; 0,0175        | $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ 0,0173              | 99; 5,45      | 1:1,94:0,0069:606                          |

Таблица 2. Конверсия этиленгликоля по данным ГЖХ.

| № | Катализатор          | Конверсия ЭГ, % |
|---|----------------------|-----------------|
| 1 | $FeSO_4$             | 12,41           |
| 2 | $Ag$                 | 51,81           |
| 3 | $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ | 1,07            |

Таблица 3. Конверсия этиленгликоля в присутствии серебра.

| Время, мин | Конверсия ЭГ, моль/л |
|------------|----------------------|
| 5          | 0,01182              |
| 15         | 0,02408              |
| 60         | 0,02818              |
| 120        | 0,04663              |

Полученные результаты показывают, что наноразмерное металлическое серебро - явно более активный катализатор для окисления этиленгликоля даже по сравнению с гомогенным катализатором (реактивом Фентона). Сульфат железа (II) в предыдущей работе также был более активен при окислении первичных спиртов (этанола и изобутанола), чем два молибденсодержащих полиоксометаллата различного состава [1]. Причем конверсию этиленгликоля с использованием серебра по сравнению с работой [3] можно повышать, как повышая температуру реакции, так и увеличивая продолжительность реакции. Для реакции, проходящей в присутствии наноразмерного серебра, была получена (см. Таблицу 3) зависимость концентрации прореагировавшего этиленгликоля (моль/л) от времени (мин), которая позволила в программе Origin рассчитать  $k$  (константу скорости) для данной реакции. Ранее похожая зависимость

накопления концентрации молекулярного йода от времени при окислении йодид иона персульфатом в водном растворе в присутствии кеплерата также применялась для расчета константы скорости реакции [7]. Константа скорости получилась равной 0,1221 моль/л·мин.

В работе [3] использовались наноразмерный платиновый катализатор, а также наноразмерный железоплатиновый катализатор (последний способствует дальнейшему увеличению конверсии субстрата). Что касается анализа продуктов реакции жидкофазного перекисного окисления этиленгликоля, в работе [3] использовалась ВЭЖХ-МС, и в щелочной среде гликолевый альдегид отсутствовал, но в нейтральной среде при меньшей конверсии субстрата он присутствовал наряду с гликолевой кислотой, а глиоксаля и щавелевой кислоты обнаружено не было. При этом увеличение конверсии этиленгликоля приводило к тому, что в продуктах реакции пропадал гликолевый альдегид, и селективно образовывалась гликолевая кислота. Причем дальнейшее увеличение конверсии субстрата в щелочной среде приводило к тому, что в продуктах реакции появлялась еще щавелевая кислота.

Нас заинтересовало, с чем связано отсутствие в продукте реакции глиоксаля. Двухатомные спирты являются более кислыми, чем одноатомные и естественно, что процесс перекисного окисления при этом активируется за счет появления натрового производного двухатомного спирта. Однако непонятно, что в первую очередь влияет на селективность реакции окисления этиленгликоля: либо механизм реакции разложения пероксида водорода (радикальный или ион-молекулярный), либо природа катализатора.

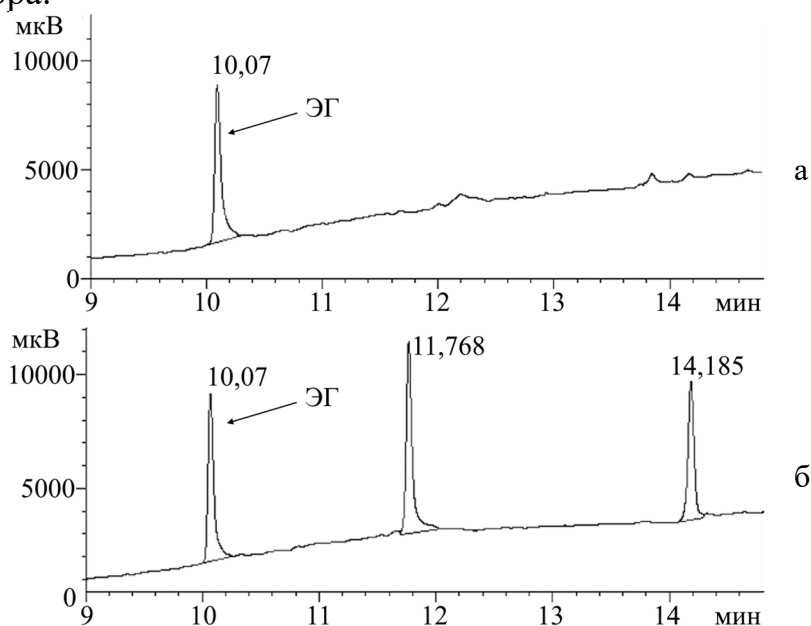


Рис. 1. Хроматограммы проб оксидата, полученного в присутствии наноразмерного металлического серебра, а – до внесения о-фенилендиамина, б – после внесения.

В нашем случае продукты окисления анализировались ГХ-ПВД, и для их обнаружения в пробы оксидата добавлялся избыток о-фенилендиамина в этаноле. В этом случае образуются производные соединений, содержащих альдегидную группу. Изображены участки хроматограмм (см. рис. 1) с пиками, которые появились после добавления в пробу оксидата о-фенилендиамина.

Как видно из рис. 1, в продукте реакции обнаружено еще 2 пика, к которым можно было бы отнести моно и дипроизводное о-фенилендиамина с гликолевым альдегидом. Это предположение требует анализа продуктов окисления с помощью использования масс-спектроскопического детектора. Продукты окисления этиленгликоля кислотного характера при газовой хроматографии надо также определять в виде производных, например, сложных эфиров, что может быть сомнительно для одноосновных гликолевой и глиоксиловой кислот, так и для двухосновной щавелевой кислоты с двухатомным спиртом. Используя индексы Ковача были предприняты попытки идентификации соединений, но полученные данные не позволяют однозначно идентифицировать о-фенилендиамин и его возможные производные с гликолевым альдегидом. Для полноценного подтверждения необходимо провести анализ с помощью метода ГХ-МС с использованием идентичной неподвижной фазой капиллярной колонки

#### **4. Заключение**

Среди изученных катализаторов жидкофазного перекисного окисления этиленгликоля (реактив Фентона, сферический нанокластерный полиоксометаллат  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  и наноразмерное металлическое серебро) наибольшее каталитическое воздействие на процесс окисления оказывает серебро. При этом среди продуктов окисления при добавлении о-фенилендиамина отмечено наличие соединений с альдегидной группировкой, время выхода которых из хроматографической колонки больше, чем у исходного этиленгликоля. Более подробную информацию о качественном составе продуктов окисления можно получить при использовании масс-спектроскопического детектора.

*Синтез и аттестация полиоксометаллатов выполнены при финансовой поддержке в рамках Госзадания по науке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 123031300049-8). Работа подготовлена при участии НИЛЦ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» и при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».*

#### **Библиографический список:**

1. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие  $FeSO_4$  и нанокластерных полиоксометаллатов на окисление фенола

- персульфатом в спиртовой среде / С.Ю. Меньшиков, А.Н. Малышев, В.С. Курмачева и др. // Физико-химические аспекты кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15 – С. 992-999. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.992.
2. **Аминова, А.Ф.** Окислительная деструкция фенола реактивом Фентона / А.Ф. Аминова, И.А. Сухарева, А.К. Мазитова // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. – № 4(76). – С. 3-8. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.3-8.
3. **Shi, H.** Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt-Fe catalysts for the production of glycolic acid: remarkable bimetallic effect and reaction mechanism / H. Shi, X. Yin, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – V. 58. – I. 40. – P. 18561-18568. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03419.
4. **Водянкина, О.В.** Глиоксаль: монография / О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, Л.А. Петров, А.С. Князев. – М.: Academia, 2007. – 248 с.
5. **Ghanta, M.** Is the liquid-phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based ethylene oxide process more economical and greener than the gas-phase O<sub>2</sub>-based silver-catalyzed process? / M. Chanta, T. Ruddy, D. Fahey et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52. – I. 1. – P. 18-29. DOI: 10.1021/ie301601y.
6. **Shakeel, K.** Performance comparison of industrially produced formaldehyde using two different catalysts / M. Javadi, Y. Muazzam, S.R. Nagvi et al. // Processes. – 2020. – V. 8. – I. 5. – Art. № 571. – 12 p. DOI: 10.3390/pr8050571.
7. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие нанокластерного полиоксометаллата {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} 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/pcascnn/2020.12.853.
8. **Müller, A.** Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – V. 37. – I. 24. – P. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.
9. **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.
10. **Тонкушина, М.О.** Деструкция полиоксометаллата {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} как транспортного агента в средах, моделирующих кровь, его стабилизация альбумином / М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, О.В. Русских и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885.
11. **Богачева, Н.В.** Разработка пошаговой методики получения наночастиц серебра цитратным методом / Н.В. Богачева, К.А. Тарбеева, Н.Ю. Огородова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – № 5. – С. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6171.
12. **Velikov, K.P.** Synthesis and characterization of large colloidal silver particles / K.P. Velikov, G.E. Zegers, A. van Blaaderen // Langmuir. – 2003. – V. 19. – I. 4. – P. 1384-1389. DOI: 10.1021/la026610p.
13. **Dong, X.** Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction / X. Dong, X. Ji, H. Wu et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – I. 16. – P. 6573-6576. DOI: 10.1021/jp900775b.
14. **Крутяков, Ю.А.** Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 242-269.

#### References:

1. Menshikov S.Yu., Malyshev A.N., Kurmacheva V.S. et al. Vozdejstvie FeSO<sub>4</sub> i nanoklasternykh polioksometallov na okislenie fenola persul'fatom v spirtovoj srede [The effect of FeSO<sub>4</sub> and nanocluster polyoxometalates on the oxidation of phenol persulfate in an alcohol medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 992-999. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.992. (In Russian).
2. Aminova A.F., Sukhareva I.A., Mazitova A.K. Okislitel'naya destruktziya fenola reaktivom Fentona [Oxidative breakdown of phenol with Fenton's reagent], *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* [Water and Ecology: Problems and Solutions], 2018, no. 4 (76), pp. 3-8. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.3-8. (In Russian).
3. Shi H., Yin X., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt-Fe catalysts for the production of glycolic acid: remarkable bimetallic effect and reaction mechanism, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, vol. 58, issue 40, pp. 18561-18568. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03419.

4. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Petrov L.A., Knyazev A.S. Glioksal': monografiya [Glyoxal: monograph]. Moscow, Academia Publ., 2007, 248 p. (In Russian).
5. Chanta M., Ruddy T., Fahey D. et al. Is the liquid-phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based ethylene oxide process more economical and greener than the gas-phase O<sub>2</sub>-based silver-catalyzed process?, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, issue 1, pp. 18-29. DOI: 10.1021/ie301601y.
6. Shakeel K., Javaid M., Muazzam Y. et al. Performance comparison of industrially produced formaldehyde using two different catalysts, *Processes*, 2020, vol. 8, issue 5, art. № 571, 12 p. DOI: 10.3390/pr8050571.
7. Menshikov S.Yu., Belozerova K.A., Ostroushko A.A. Vozdejstvie nanoklasternogo polioksometallata {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} na okislenie persulfatom jodid-ionov [Influence of the nanocluster {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} 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).
8. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, vol. 37, issue 24, pp. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.
9. 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.
10. Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Russkikh O.V. et al. Destruktsiya polioksometallata {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} kak transportnogo agenta v sredakh, modeliruyushchikh krov', ego stabilizatsiya al'buminom [Destruction of polyoxometalate {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} as a transport agent in blood simulating media, its stabilization by albumin in] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885. (In Russian).
11. Bogacheva N.V., Tarbeeva K.A., Ogorodova N.Yu. Razrabotka poshagovoj metodiki polucheniya nanochastits serebra tsitratnym metodom [Development of step-by-step method for producing silver nanoparticles by citrate method], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russian Journal Of Chemistry And Chemical Technology]*, 2020, vol. 63, no. 5, pp. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6171. (In Russian).
12. Velikov K.P., Zegers G.E., van Blaaderen A. Synthesis and characterization of large colloidal silver particles, *Langmuir*, 2003, vol. 19, issue 4, pp. 1384-1389. DOI: 10.1021/la026610p.
13. Dong X., Ji X., Wu H. et al. Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction / *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – I. 16. – P. 6573-6576. DOI: 10.1021/jp900775b.
14. Krutyakov Yu.A., Kudrinsky A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, issue 3, pp. 233-257. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.

*Original paper*

**The effect of FeSO<sub>4</sub>, nanoscale silver and {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} cluster on the oxidation of ethylene glycol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

S.Yu. Menshikov<sup>1</sup>, A.N. Malyshev<sup>1,2</sup>, V.S. Kurmacheva<sup>1</sup>, S.A. Fedorov<sup>1,3</sup>, M.O. Tonkushina<sup>2</sup>,  
A.A. Ostroushko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Metallurgy UrB RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.933

**Abstract:** The catalytic properties of FeSO<sub>4</sub>, nanocluster iron-molybdenum polyoxometalate {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} and nanoscale metallic silver in the liquid-phase oxidation of the ethylene glycol aqueous solutions by hydrogen peroxide were studied. O-phenylenediamine was added to the reaction mixtures obtained after oxidation to determine the oxidation products containing the aldehyde group. The polyoxometalate {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} was synthesized by a well-known and widely used in practice two-step method. The colloidal silver solution was obtained using a technique based on the Turkevich method. According to the analysis carried out on a laser particle size analyzer, the majority of the silver particles have a size of about 2 nm. The analysis of unreacted ethylene glycol was carried out by GC-FID. According to the conversion of ethylene glycol, nanoscale metallic silver was found to have the



highest activity at approximately the same percentage of catalysts in the initial reaction mixture. At the same time, with the addition of o-phenylenediamine, the presence of compounds with an aldehyde group, whose exit time from the chromatographic column is longer than that of the initial ethylene glycol, was noted among the oxidation products.

*Keywords: polyoxometalate, keplerate, FeSO<sub>4</sub>, nanosized metallic argentum, catalytic properties, oxidation of ethandiole, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

*Меньшиков Сергей Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»*

*Малышев Александр Николаевич – инженер-исследователь Научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»; инженер-исследователь кафедры ФХМА ФТИ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

*Курмачева Вера Сергеевна – лаборант-исследователь Научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»*

*Федоров Сергей Андреевич – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник Научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»*

*Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., старший научный сотрудник Отдела химического материаловедения, Институт естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

*Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики; главный научный сотрудник, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики, Институт естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

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

*Alexander N. Malyshev – Engineer and Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University; Engineer and Researcher, Department of Physico-Chemical Methods of Analysis, Ural Federal University*

*Vera S. Kurmacheva – Laboratory Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University*

*Sergei A. Fedorov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Research and Testing Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University*

*Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Senior Researcher, Department of Chemical Materials Science, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University*

*Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Full Professor, Physical and Inorganic Chemistry Department of Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University; Chief Researcher and Head of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics of Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University*

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revise: 09.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.