

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2026 19 (1)

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

2026 19(1)

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка. Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

Журнал Сибирского федерального университета. Химия.
Journal of Siberian Federal University. Chemistry.

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редакторы *А.В. Воробьев, А.В. Прохоренко*.
Корректор *Т.Е. Бастрыгина*. Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой*

№ 1 от 25.03.2026. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издателя:

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82, стр. 24, ауд. 117.

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

*Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г.,
выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,
связи и охраны культурного наследия.*

<http://journal.sfu-kras.ru>

Подписано в печать 16.03.2026. Формат 60х90/8. Усл. печ. л. 19,7.

Уч.-изд. л. 19,2. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 25989.

Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Head of Scientific Direction of Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”. Professor of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.Yu. Adonin, Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- E.A. Buluchevsky, Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia
- V.L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- A. Celzard, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.
- T.G. Cherkasova, T. F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, Russia
- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- A.B. Lavrenov, Center of New Chemical Technologies, FRS BIC SB RAS, Omsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- V.A. Reznikov, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
- V.A. Sobyenin, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- O.V. Vodyankina, Tomsk State University, Tomsk, Russia

CONTENTS

Physical Chemistry

Hamid A. Salih, Lubna A. Salih, Yasmina Khane, Hiyam A. Altaï and Ahmed M. Suhail Preparation of a Sustainable Thermal and Waterproof Insulation Material from Asphalt Modified with Sawdust and Calcium Carbonate.....	8
Aleksandr S. Kazachenko, Darya Yu. Prikhodko, Yaroslava D. Berezhnaya, Svetlana A. Novikova, Yuriy N. Malyar, Olga Yu. Fetisova and Anton A. Karacharov Synthesis and Physicochemical Study of Sulfated Derivatives of Iota-Carrageenan	24
Nadezhda N. Mikova, Anatoly M. Zhizhaev, Ivan P. Ivanov, Olga Yu. Fetisova, Tatiana G. Ovchinnikova and Boris N. Kuznetsov Synthesis and Properties of Porous Organic and Carbon Composites Based on Cellulose Aerogel and Chitosan.....	37
Svetlana V. Morzhukhina, Dmitriy S. Testov, Artem M. Morzhukhin, Dmitriy A. Kulida, Irina V. Muhina, Evgenia S. Popova and Yuri E. Lugovoi Selection of Salt Hydrates for the Synthesis of Heating Storage Materials Based on a Multidimensional Analysis of Consistent Properties	51
Dmitry V. Zimonin, Sergey A. Voronov, Nikolay D. Kuzin, Ivan A. Ostapenko, Anna A. Guzei, Victor V. Verpekin, Oleg S. Chudin and Galina V. Burmakina Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Nickel(II) Complexes for Electrocatalytic Proton Reduction.....	64
Nadezhda P. Kirik, Evgenii V. Rabchevskii, Vladimir V. Yumashev, Leonid A. Solovyov, Nina N. Shishkina and Alexander G. Anshits Influence of Structural Characteristics of α -Fe ₂ O ₃ on the Catalytic Properties in Methane Oxidative Conversion.....	74
Anatoly P. Karmanov, Lyudmila S. Kocheva, Albert V. Kanarsky, Eduard I. Semenov and Valery Yu. Dolmatov Detonation Nanodiamonds: Characteristics and Sorption Properties for Glyphosate	84
Evgeniy N. Egorov and Nikolay I. Kol'tsov Influence of Dispersed Fillers on the Properties of Vulcanized Rubber Based on General and Special Purpose Rubbers for Rail Fastening Gaskets	95
Natalya A. Grigorieva, Isaak Yu. Fleitlikh and Mikhail A. Mikhaylenko Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions.....	104

Inorganic Chemistry

Evgenii N. Kuzin Evaluation of the Leaching Capacity of Aqueous Solutions of Titanium Tetrachloride in the Processing of Large-Tonnage Mineral Raw Materials.....	116
Aleksandr S. Gigilev and Natalya M. Korotchenko Study of Physicochemical Properties and Bioactivity of Strontium-Modified Hydroxyapatite Obtained Under Microwave Exposure.....	128

Organic Chemistry

Nawar M. Al-Bazili, Artur M. Bagaveev, Adel R. Akhmadullin, Elana A. Kachaeva, Dinar R. Abdulganeev, Marat R. Khuziakhmetov, Elena N. Cherezova and Svetoslav I. Wolfson Tris(3-(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl) Phosphite: Synthesis and Antioxidant Activity	140
Faria Nur, Farhan Labib and Sarkar M. A. Kawsar Computational Design of Uridine-Based Analogues and Repurposed Antimicrobial Drugs Targeting Alzheimer's Disease Pathway	149
Alexander V. Levdansky and Vladimir A. Levdansky Synthesis of 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole	161
Pavel S. Bobrov, Anastasiia V. Bobrova, Aleksey V. Lyubyashkin, Timur Y. Ivanenko and Georgii A. Suboch Cyclocondensation of 3-Hydroxyimino-1-methoxypentane-2,4-dione with Substituted Hydrazines.....	170
Shokhrukh M. Okhirov, Elvira R. Latypova, Shamil M. Salikhov, Aleksander N. Lobov, Ekaterina S. Meshcheryakova, Leonard M. Khalilov, Karina S. Sharaeva, Irina V. Safarova and Rifkat F. Talipov Synthesis and Antioxidant Properties of Novel Nitrogen-Containing Cyclogesanonone Derivatives	177

Analytical Chemistry

Aleksandra A. Lomova, Marya Yu. Kropacheva, Irina V. Nikolaeva and Stanislav V. Palessky Special Features of Sample Preparation of Solids from Atmospheric Aerosols for Elemental ICP-MS Analysis	190
Irina V. Nikolaeva, Elena N. Vodneva and Stanislav V. Palessky Application of SUPEC 7000 Mass-Spectrometer with Collision Cell for Determination of Trace Elements in Silicate Rocks	202

Petrochemistry

Rustam N. Mustafin and Lyubov K. Altunina New Acidic Compositions Based on DES as Effective Solvents of Oil-Producing Rock and Colmatants	218
Aleksandr V. Korobkin, Yulia Yu. Petrova and Lyubov A. Magadova Functional Additives in Drilling Fluids.....	226

СОДЕРЖАНИЕ

Физическая химия

Х. А. Салих, Л. А. Салих, Я. Хан, Х. А. Алтай, А. М. Сухайл Получение устойчивого тепло- и водонепроницаемого изоляционного материала из асфальта, модифицированного древесными опилками и карбонатом кальция	8
А. С. Казаченко, Д. Ю. Приходько, Я. Д. Бережная, С. А. Новикова, Ю. Н. Маляр, О. Ю. Фетисова, А. А. Карачаров Синтез и физико-химическое исследование сульфатированных производных йота-каррагинана	24
Н. М. Микова, А. М. Жижаев, И. П. Иванов, О. Ю. Фетисова, Т. Г. Овчинникова, Б. Н. Кузнецов Синтез и свойства пористых органических и углеродных композитов на основе целлюлозного аэрогеля и хитозана	37
С. В. Моржухина, Д. С. Тестов, А. М. Моржухин, А. Д. Кулида, И. В. Мухина, А. С. Попова, Ю. Е. Луговой Выбор кристаллогидратов солей для синтеза теплоаккумулирующих материалов на основе многомерного анализа согласованных свойств	51
Д. В. Зимонин, С. А. Воронов, Н. Д. Кузин, И. А. Остапенко, А. А. Гузей, В. В. Верпекин, О. С. Чудин, Г. В. Бурмакина Пинцетные 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильные комплексы никеля(II) в электрокаталитических реакциях восстановления протонов	64
Н. П. Кирик, Е. В. Рабчевский, В. В. Юмашев, Л. А. Соловьев, Н. Н. Шишкина, А. Г. Аншиц Влияние структурных характеристик $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на каталитические свойства в процессе окислительного превращения метана	74
А. П. Карманов, Л. С. Кочева, А. В. Канарский, Э. И. Семенов, В. Ю. Долматов Детонационные наноалмазы: характеристика и сорбционные свойства в отношении глифосата	84
Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов Влияние дисперсных наполнителей на свойства резины на основе каучуков общего и специального назначения для прокладок рельсовых креплений	95
Н. А. Григорьева, И. Ю. Флейтлих, М. А. Михайленко Извлечение галлия из цинковых сернокислых растворов	104

Неорганическая химия

Е. Н. Кузин Оценка выщелачивающей способности водных растворов тетрахлорида титана в процессах переработки крупнотоннажного минерального сырья	116
---	-----

А. С. Гигилев, Н. М. Коротченко

Изучение физико-химических свойств и биоактивности стронций-модифицированного гидроксиапатита, полученного в условиях микроволнового воздействия	128
--	-----

Органическая химия**Н. М. Аль-Базили, А. М. Багавеев,****А. Р. Ахмадуллин, Э. А. Качаева, Д. Р. Абдулганеев,****М. Р. Хузиахметов, Е. Н. Черезова, С. И. Вольфсон**

Трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит: синтез, антиоксидантная активность	140
---	-----

Ф. Нур, Ф. Лабиб, С. М. А. Кавсар

Компьютерный дизайн аналогов на основе уридина и перепрофилированных антимикробных препаратов, нацеленных на пути развития болезни Альцгеймера	149
---	-----

А. В. Левданский, В. А. Левданский

Синтез 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина	161
--	-----

П. С. Бобров, А. В. Боброва,**А. В. Любяшкин, Т. Ю. Иваненко, Г. А. Субоч**

Циклоконденсация 3-гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-диона с замещёнными гидразинами	170
--	-----

Ш. М. Охиров, Э. Р. Латыпова, Ш. М. Салихов,**А. Н. Лобов, Е. С. Мещерякова, Л. М. Халилов,****К. С. Шараева, И. В. Сафарова, Р. Ф. Талипов**

Синтез и антиокислительные свойства новых азотсодержащих производных циклогексана	177
--	-----

Аналитическая химия**А. А. Ломова, М. Ю. Кропачева,****И. В. Николаева, С. В. Палесский**

Особенности пробоподготовки твердого вещества атмосферных аэрозолей для элементного МС-ИСП анализа	190
---	-----

И. В. Николаева, Е. Н. Воднева, С. В. Палесский

Применение масс-спектрометра SUPEC 7000 со столкновительной ячейкой для определения микроэлементов в силикатных породах	202
--	-----

Нефтехимия**Р. Н. Мустафин, Л. К. Алтунина**

Новые кислотные композиции на основе ГЭР как эффективные растворители нефтематеринской породы и кольматантов	218
---	-----

А. В. Коробкин, Ю. Ю. Петрова, Л. А. Магадова

Функциональные добавки в буровые растворы	226
---	-----



Physical Chemistry

Физическая химия

EDN: KCYQMG

УДК 691.16:699.86–027.253

Preparation of a Sustainable Thermal and Waterproof Insulation Material from Asphalt Modified with Sawdust and Calcium Carbonate

Hamid A. Salih^a,
Lubna A. Salih^a, Yasmina Khane^{b*},
Hiyam A. Altaïi^a and Ahmed M. Suhail^a

^aMosul University

Mosul, Republic of Iraq

^bUniversity of Ghardaia

Ghardaia, People's Democratic Republic of Algeria

Received 08.11.2025, received in revised form 04.02.2026, accepted 13.02.2026

Abstract. This study aims to enhance the thermal and moisture insulation properties of asphalt by incorporating eco-friendly organic and inorganic additives. Physical modification was performed using sawdust and calcium carbonate (CaCO_3), while aluminum chloride (AlCl_3) was used as a catalyst for chemical modification. Key tests included thermal conductivity, water absorption, FTIR spectroscopy, and mechanical property evaluations. Thermal conductivity decreased from $0.243 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ (original asphalt) to $0.124 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ in the chemically modified sample. Water absorption also significantly declined in modified specimens, particularly those containing CaCO_3 and AlCl_3 . These modifications improved insulation efficiency and reduced permeability. The use of natural, low-cost additives enhances environmental sustainability, making the modified asphalt suitable for infrastructure applications in severe climates.

Keywords: Asphalt modification, Thermal insulation, Moisture resistance, Sawdust, Calcium carbonate (CaCO_3), Aluminum chloride (AlCl_3), Sustainable materials.

Acknowledgements. We (authors) sincerely thank the University of Mosul and the College of Science (chemical and physics) dept., for their continuous support in completing the research.

Citation: Salih H. A., Salih L. A., Khane Ya., Altaïi H. A., Suhail A. M. Preparation of a Sustainable Thermal and Waterproof Insulation Material from Asphalt Modified with Sawdust and Calcium Carbonate. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 8–23. EDN: KCYQMG



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: yasminekhane@yahoo.fr

Получение устойчивого тепло- и водонепроницаемого изоляционного материала из асфальта, модифицированного древесными опилками и карбонатом кальция

Х. А. Салих^а, Л. А. Салих^а,
Я. Хан^б, Х. А. Алтай^а, А. М. Сухайл^а

^аУниверситет Мосула

Республика Ирак, Мосул

^бУниверситет Гардаи

Алжирская Народная Демократическая Республика, Гардая

Аннотация. Исследование направлено на улучшение тепло- и теплоизоляционных свойств асфальта за счет использования экологически чистых органических и неорганических добавок. Физическая модификация проводилась с применением древесных опилок и карбоната кальция (CaCO_3), хлорид алюминия (AlCl_3) использовался в качестве катализатора для химической модификации. Основные тесты полученных образцов асфальта включали определение теплопроводности, водопоглощения, ИК-спектроскопию и оценку механических свойств. Значение теплопроводности снизилось с $0,243 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$ (исходный асфальт) до $0,124 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$ в химически модифицированном образце. Водопоглощение также значительно снизилось в модифицированных образцах, особенно содержащих CaCO_3 и AlCl_3 . Эти модификации улучшили эффективность изоляции и снизили проницаемость. Применение натуральных недорогих добавок повышает экологическую устойчивость, что делает модифицированный асфальт пригодным для использования в инфраструктуре в суровых климатических условиях.

Ключевые слова: модификация асфальта, теплоизоляция, влагостойкость, древесные опилки, карбонат кальция, хлорид алюминия, экологически чистые материалы.

Благодарности. Мы (авторы) искренне благодарим Университет Мосула и факультет естественных наук (химии и физики) за их постоянную поддержку в завершении исследования.

Цитирование: Салих Х. А., Салих Л. А., Хан Я., Алтай Х. А., Сухайл А. М. Получение устойчивого тепло- и водонепроницаемого изоляционного материала из асфальта, модифицированного древесными опилками и карбонатом кальция. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 8–23. EDN: KCYQMG

1. Introduction

Heat loss, energy use, and environmental impact decrease with insulation. The right insulation reduces fossil fuel use and greenhouse gas emissions, improving building energy efficiency and fighting climate change. Research shows that external and internal wall, roof, and ceiling insulation works. Sustainable practices reduce GHGs [1]. Thermal insulation reduces heat loss, energy use,

and environmental impact while improving comfort. New, recyclable insulating materials can reduce the high CO₂ emissions of traditional ones. Sustainable insulation like cellulose and canning sawdust is promising [2]. Renewable insulating materials emit less greenhouse gas and have smaller environmental impacts [3, 4]. Energy-efficient, bio-based insulation can replace standard materials with renewable materials. Insulation performance is influenced by low thermal conductivity (λ) and durability in various climates. Advanced aerogels ($\lambda \approx 0.013\text{--}0.018\text{ W/m}\cdot\text{K}$) outperform mineral wool and fiberglass ($\lambda = 0.035\text{--}0.045\text{ W/m}\cdot\text{K}$). Organic materials like wood shavings are cheap and sustainable, but moisture resistance needs improvement [5, 6].

Recent studies emphasize reducing thermal conductivity and improving material durability for harsh environment insulation. Aerogels, treated sawdust, and nano-silica balance thermal performance and sustainability [7]. Similar work with silica nanoparticles and waste cooking oil improved asphalt thermal resistance and rheology [8]. Lower λ -values from low-conductivity compounds improve insulation without affecting structural function.

Membrane materials are widely used for building waterproofing [9]. Due to their durability, water and chemical resistance, and affordability, petroleum-based bituminous membranes are used for roofs, foundations, and basements [10]. Thermal, acoustic, fire, and moisture management affect insulation. If materials meet physical and chemical requirements, these properties improve indoor air quality and energy efficiency [11]. Lower λ -values indicate better thermal insulation, which warms structures and reduces external effects [12]. Depletion of non-renewable resources and population growth have increased global energy demand since the 21st century. Buildings use 40 % of global energy [13, 14]. Increasing building efficiency, especially through modern insulation, is crucial. Science has focused on reducing traditional energy use for 20 years. Green buildings conserve energy, water, and ecosystems and boost productivity and economic growth [15]. Globally, home heating and cooling use lots of energy. Savings require effective alternatives like thermal insulation [16]. However, conventional materials are expensive, inefficient, and environmentally harmful. Polystyrene and polyurethane foams are efficient but polluting and fossil fuel-dependent. Sustainable agricultural waste insulators offer safer, greener solutions [17]. Thermoplastic asphalt's water resistance and stickiness are utilized in roofing, acoustic and electrical insulation, and industrial applications [18]. Viscoelastic thermoplastic bitumen exhibits fluidity when heated and elasticity when cooled [19]. Its low melting point and sticky properties render it appropriate for waterproofing [20]. Petroleum or natural hydrocarbon asphalt possesses adhesive properties, is impermeable to water, and provides thermal insulation. Over time, it demonstrates consistent reliability across many climates [21]. Heat renders it viscous and unites structural layers. Its thermoplastic properties provide insulation and moisture resistance. Smooth bitumen obstructs the transfer of water and heat. Hydrophobicity and stability inhibit mildew, pathogens, and corrosion [22]. Green construction employs recycled crumb rubber, polymers, and natural fibers to enhance flexibility, UV resistance, and sustainability [23]. Insulation mitigates winter condensation by elevating internal surface temperature [24]. Research develops asphalt formulations that endure elevated temperatures and humidity [25]. The recycling of glass wool enhances the insulating efficiency and sustainability of asphalt.

Sawdust, usually considered waste, can serve as a sustainable composite material when combined with steel or concrete. Sawdust composites provide insulation, reduce heat transfer, and decrease construction expenses. Their lightweight and robust design is optimal for diverse applications,

minimizing CO₂ emissions and promoting sustainable construction [26]. Natural sawdust insulation diminishes heating and cooling requirements, conserving energy and reducing carbon emissions. The low conductivity of sawdust combined with the binding and heating properties of asphalt creates superior insulation. Synergy repurposes waste and advocates for sustainable design. The thermal conductivity of 50:50 sawdust-resin boards is 0.022 W/m °C [27].

Innovations such as Nano-Hydrated Lime (NHL) and Nano-CaCO₃ improve the longevity of asphalt. Improved moisture, rutting, and cracking resistance with the utilization of nanoparticles [28, 29]. They additionally reinforce and stabilize the binder, improving deformation and moisture resistance. The incorporation of sawdust and CaCO₃ into asphalt produces a multifunctional, thermal, and waterproof insulator that improves performance and diminishes carbon emissions, consistent with sustainable construction principles. This study utilizes sustainable wood sawdust and calcium carbonate to effectuate physical and chemical modifications to asphalt binder. This multifunctional thermal and waterproof insulator was developed employing these materials to enhance the physical, thermal, and environmental performance of asphalt binder in alignment with sustainable building principles and to diminish the carbon footprint of conventional construction materials.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

The asphalt cement used in this investigation was obtained from the Dora oil refinery situated southwest of Baghdad. The characteristics are specified in Table 1.

Table 1. General physical properties of Dora asphalt

Value measured in refinery	Value measured in our lab.	Standard [39]	General physical properties
1.050	1.052	ASTM-D 70–03	(g/cm ³) Specific gravity
45	45	ASTM D-36	Softening point °C
49	50	ASTM D 5–97	Penetration 100g, 5sec, 25 °C
> 100	> 100	ASTM D 113	Ductility 25 °C, cm
18	17.8	ASTM-D 4124	% of asphaltene
265	266	ASTM D 92–18	Flash point °C

Sawdust, produced from waste generated during furniture manufacture, utilized as an organic thermal insulating filler. Calcium carbonate (CaCO₃) with a particle size of 200 mesh, sourced from a facility specializing in stone grinding, was utilized as an inorganic filler for thermal stability and waterproofing. Anhydrous aluminum chloride (AlCl₃) provided by Fluka as a catalyst for chemical modification.

2.2. Asphalt Modification Procedure

The modification of the base asphalt binder was executed using a laboratory-scale apparatus comprising a high-shear mechanical mixer and a temperature-regulated heating unit. The blending

temperature was meticulously maintained at 160 ± 5 °C. This specific temperature range was chosen to optimize additive integration while averting the thermal degradation of sawdust, which may occur above approximately 180 °C, and to guarantee adequate fluidity and reactivity of the binder. The treatment apparatus included the following principal components: Heating Chamber: A thermal hot plate with an accurate control system, calibrated to sustain the mixture within the target range of 155–165 °C. Mixing Unit: A high-speed mechanical stirrer operating at 1500 rpm to ensure the uniform distribution of sawdust and calcium carbonate additives throughout the asphalt matrix. Reaction Vessel: A stainless-steel container utilized to hold the mixture during the 30-minute modification process.

This configuration allowed for sufficient thermal stability and efficient mixing, resulting in the preparation of well-modified asphalt samples suitable for further testing.

2.3. Homogeneity and compatibility test

Microscopic slides were prepared, a small amount of the asphalt sample was placed onto a clean glass slide and gently heated to a minimum temperature of 50 °C. Subsequently, another slide was carefully pressed on top to uniformly spread the sample. The two slides were then pulled apart to achieve a thin, even film suitable for microscopic observation. The prepared specimens were examined under a Modern Digital Compound Light Microscope with LCD) Zennox Digital Binocular Microscope with LCD Screen(

2.4. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy of the materials was performed with a Bruker ALPHA II spectrometer. The samples were generated via the potassium bromide (KBr) pellet technique. Approximately 1–2 mg of each modified asphalt blend, including formulations with sawdust, CaCO_3 , and AlCl_3 , was meticulously crushed and homogenized with 150 mg of anhydrous KBr powder. The amalgamation was subjected to 8–10 tons of pressure to produce translucent pellets. All pellets were preserved in a desiccator to avert moisture absorption before examination. FTIR spectra were collected over the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ at a resolution of 4 cm^{-1} .

2.5. Thermal Conductivity Measurement

The thermal insulation capability of the material was assessed by determining its thermal conductivity coefficient (λ). The measurement procedure followed the internationally recognized standard method for evaluating low-conductivity materials. To ensure compatibility with the specific characteristics of the test specimen – namely, the asphalt-based insulating material – a slight modification was made to the experimental apparatus, allowing for more accurate and representative measurements under the adapted conditions [30].

3. Results and Discussion

3.1. Physical Properties of Asphalt Modified with Sawdust

Table 2 lists the rheological characteristics of the samples created during this procedure. It is evident that a higher percentage of sawdust in asphalt results in a higher softening point and decrease penetration, both of which are signs of reduced sensitivity to temperature fluctuations.

Table 2. Effect of Sawdust Additive Percentage on Asphalt Properties

No.	sawdust %	S.P	Pent.	Duct.	Specific gravity (g/cm ³)	Flash Point (°C)
0	0	45	50	150	1.045	230
1	0.5	46	47	100	1.044	230
2	1	46.5	45	60	1.043	228
3	2	48	39	58	1.043	225
4	3	56	35	45	1.044	225
5	4	57	29	35	1.045	220
6	5	58	26	31	1.045	-
7	8	60	22	20	1.047	-

The data presented in the above table clearly illustrate the influence of the progressive incorporation of sawdust on the rheological behavior of the asphalt binder. A steady increase in the softening point was recorded, accompanied by a noticeable decline in penetration values and a marked reduction in ductility, particularly as the sawdust content reached 8 % by weight. These trends suggest that the addition of sawdust significantly enhances the stiffness and thermal stability of the asphalt, thereby improving its resistance to deformation at elevated temperatures. As a result, the modified asphalt becomes more suitable for applications in hot climate regions, where conventional binders often exhibit undesirable softening or rutting behavior under high thermal loads. [31, 32]

3.2. Chemical modification of asphalt with sawdust using the catalyst (AlCl₃)

Table 3 presents the effect of chemically modified sawdust on the chemical properties of asphalt using 1 % aluminum chloride (AlCl₃) as a catalyst.

It can be seen from this table that increment of sawdust content in the blends increased the softening point and reduce both penetration and ductility. This indicates on increase in the consistency of asphalt due to interaction between sawdust and asphalt which makes the polymeric network between the asphalt and the sawdust as a result of chemical interaction in the presence of the catalyst. This network enhances the thermal stability of the asphalt and makes it more suitable for high-temperature environment. The optimal range seems to be between 2 and 3 %, where a balance is achieved between stiffness and flexibility [27]

Table 3. Chemical modification of Sawdust with asphalt (1 %AlCl₃ catalyst)

No.	sawdust%	S.P	Pent.	Duct.	Specific gravity (g/cm ³)	Flash Point (°C)
8	0.5	48	50	100	1,050	235
9	1	50	48	70	1,055	239
10	2	53	36	40	1,059	242
11	3	58	31	35	1,065	248
12	4	62	25	30	1,069	-
13	5	67	20	21	1,073	-

3.3. Chemical modification of asphalt with CaCO_3 and sawdust

Asphalt mixtures with 2 % sawdust, varying CaCO_3 percentages, and 1 % AlCl_3 catalyst show improvement in thermal resistance and water impermeability. As CaCO_3 content increased from 0 % to 4 % in physically changed mixes (asphalt + sawdust + CaCO_3 only), the softening point rose from 48 to 53 °C. Chemically changed mixes (with AlCl_3) showed more improvement, with the greatest softening point of 64 °C at 4 % CaCO_3 all models. The thermal filler CaCO_3 limits molecular chain mobility, while AlCl_3 enhances chemical interactions between mixture components, such as asphalt and sawdust, resulting in improved structural integrity and thermal stability. The flash point values increased from 228 to 245 °C, suggesting improved thermal safety and ignite resistance at high temperatures. Increasing CaCO_3 content and adding AlCl_3 resulted in decreased penetration values, indicating improved cohesion and reduced permeability. Water infiltration resistance enhanced in model 19 with penetration of 35 (0.1 mm).

In high- CaCO_3 and AlCl_3 samples, specific gravity increased from 1.043 to 1.068, indicating reduced porosity and improved void-filling capability, reducing moisture absorption [33, 34]. The addition of CaCO_3 and AlCl_3 improved thermal and waterproofing qualities, but reduced ductility from 58 cm to 30 cm in substantially changed samples. Increased stiffness may reduce flexibility under mechanical or thermal stress. Model 19 had the maximum ductility (45 cm) of all modified mixes and outstanding thermal and moisture performance, making it a good choice for flexible dual insulation.

3.4. Effect of Additives on the Specific Gravity of Modified Asphalt

Specific gravity is a key physical property used to evaluate bituminous binders. Studies reveal that adding natural organic and inorganic additives like sawdust and calcium carbonate greatly influences asphalt's specific gravity, depending on whether the modification is physical or chemical.

Table 4. Effect of CaCO_3 additive to properties of modified asphalt

No.	Model Description	CaCO_3 %	S.P	Pent.	Duct.	Specific gravity (g/cm^3)	Flash Point (°C)
3	Asphalt+2 % sawdust	0	48	39	58	1.043	228
14	(No.3) Asphalt+2 % sawdust	0.5	47	37	50	1.055	230
15	(No.3) Asphalt+2 % sawdust	1	46	38	48	1.057	233
16	(No.3) Asphalt+2 % sawdust	2	48	36	43	1.059	240
17	(No.3) Asphalt+2 % sawdust	4	53	32	36	1.060	245
10	Asphalt+2 % sawdust+1 % AlCl_3	0	56	36	40	1.059	240
18	(No.10) Asphalt+2 % sawdust+1 % AlCl_3	0.5	57	34	40	1.061	241
19	(No.10) Asphalt+2 % sawdust+1 % AlCl_3	1	58	35	45	1.060	244
20	(No.10) Asphalt+2 % sawdust+1 % AlCl_3	2	60	33	40	1.056	245
21	(No.10) Asphalt+2 % sawdust+1 % AlCl_3	4	64	28	30	1.068	—

Physical alteration of asphalt using sawdust lowers its specific gravity. Sawdust's low density naturally lowers asphalt mixture density. Sawdust chemical alteration with a catalyst like anhydrous aluminum chloride (AlCl_3) results in a relative rise in specific gravity.

In contrast to physical change. The interaction between bitumen's polar molecules and cellulose's hydroxyl groups creates new organic compounds, explaining this surge. The chemical bonds formed during this contact make the mixture denser and more cohesive [33]. When calcium carbonate is physically added as a filler, asphalt blend specific gravity rises. Adding calcium carbonate to asphalt mixtures increases bulk density due to its inherent density ($2.7\text{--}2.9\text{ g/cm}^3$) [35].

Of all treatments, chemical alteration with calcium carbonate increased specific gravity the most. Due to chemical interactions between Ca^{2+} ions and bitumen's polar functional groups, inorganic complexes become denser and more thermally stable. These interactions improve modified binder mechanical and thermal stability [36].

3.5. Flash Point Behavior of Modified Asphalt

One of the most important markers of a material's resistance to high temperatures and propensity to release flammable vapours is its flash point. Because of this, it is closely related to safety issues and how petrochemical-based materials are handled in the environment. As the calcium carbonate (CaCO_3) content rose from 0 to 4 %, the flash point values of the physically altered asphalt samples showed observable stability, ranging between 237 and 240 °C. The asphalt system's thermal stability was unaffected by the addition of this inorganic filler, as evidenced by the highest flash point of 4 %. Conversely, by absorbing thermal energy and lowering the volatilisation of lighter components, it might have enhanced thermal resistance.

In contrast, the chemically modified samples – using 1 % anhydrous aluminum chloride (AlCl_3) as a catalyst – showed an initial drop in flash point to 230 °C in the absence of CaCO_3 . This suggests that catalytic reactions may result in the formation of more volatile and less thermally stable compounds. However, with the progressive addition of CaCO_3 , the flash point gradually increased, reaching 234 °C at 4 % CaCO_3 , which reflects the role of calcium carbonate in suppressing the release of volatile by-products and partially restoring the thermal stability of the modified asphalt system [29, 36].

3.6. FTIR spectrum

One of the key techniques used to determine the chemical nature of asphaltic molecules is infrared (IR) spectroscopy, which provides valuable information about the types of functional groups present in the molecular structures of the samples.

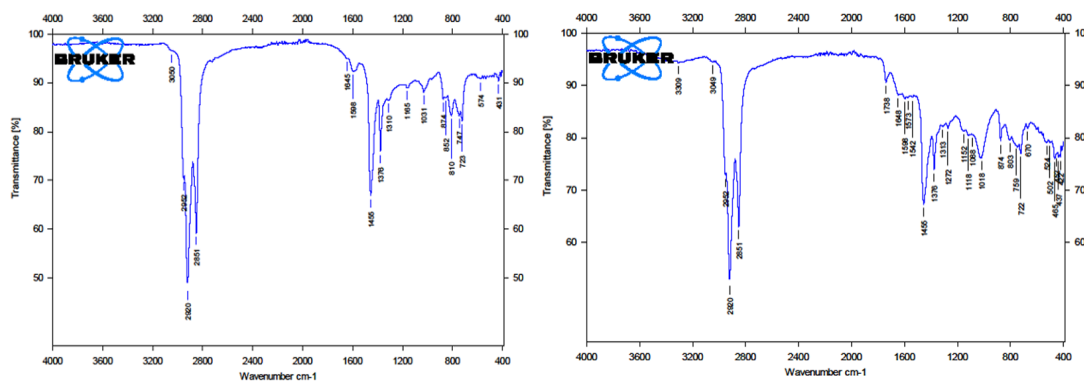
The absorption spectra of the original (unmodified) and some modified asphalt samples were recorded. Table 5 presents the main characteristic bands observed in the FTIR spectra of the asphalt samples corresponding to Fig. 1.

Fig. 1, *a* shows the original asphalt without any modifications. A look at the unaltered asphalt's FTIR spectrum reveals the familiar peaks of aromatic and aliphatic hydrocarbons. C-H stretching vibrations of methyl and methylene are detected between 2920 and 2850 cm^{-1} , bending vibrations between 1450 and 1375 cm^{-1} are also noted. The existence of long aliphatic chains is indicated by a notable absorption at 720 cm^{-1} , which is ascribed to CH_2 rocking.

The FTIR spectrum of the physically modified sample in Fig. 1, *b* shows notable changes:

Table 5. Model 19 (asphalt + 2 % sawdust + 1 % CaCO_3 + 1 % AlCl_3) balanced thermal resistance, waterproofing, and mechanical flexibility.

Softening Point	58 °C	High thermal resistance
Ductility	45 cm	Highest flexibility among modified formulations
Penetration	35	Good impermeability
Specific Gravity	1.060	Suitable density, reduced porosity
Flash Point	244 °C	High thermal safety and stability

Fig. 1. FTIR Spectrum of a) the unmodified asphalt b) the asphalt modified with sawdust and CaCO_3

Broad O–H stretching bands appear at $3420\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$, due to hydroxyl groups from cellulose and lignin in sawdust.

Strong peaks at 1420 , 870 , and 710 cm^{-1} correspond to carbonate groups (CO_3^{2-}) from CaCO_3 .

Increased absorption in the $1040\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ range indicates the presence of C–O bonds, likely from natural wood polymers.

These modifications suggest enhanced polarity and potential interaction with water and thermal energy, without significant chemical restructuring of the asphalt matrix.

The FTIR spectra confirm the physical incorporation of sawdust and calcium carbonate (CaCO_3) into the asphalt binder (Fig. 2). However, the data do not provide conclusive evidence of a new chemical reaction between these additives and the asphalt matrix.

The strong peak observed at $1730\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ (C=O stretching) is commonly associated with carbonyl groups, which may arise from oxidation of the asphalt binder or could originate from the ester and acetyl groups naturally present in hemicellulose components of the sawdust.

Similarly, other detected peaks – such as those in the regions of $1600\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ (C=C aromatic) and $1040\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ (C–O–C stretching) – are characteristic of cellulose, hemicellulose, and lignin, all inherent to sawdust, or could also reflect functional groups already present in oxidized asphalt.

The persistence of aliphatic signatures (e.g., CH_2 rocking near 720 cm^{-1}) further suggests that the base asphalt structure remains largely intact.

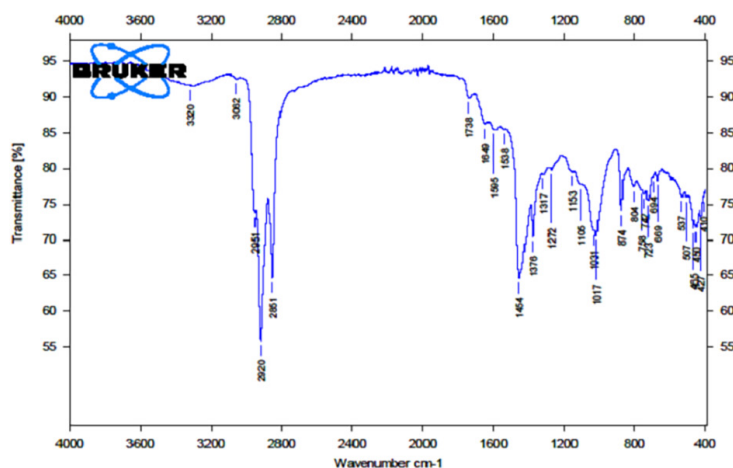


Fig. 2. FTIR Spectrum of the asphalt chemical modified with sawdust and CaCO_3

3.7. Thermal Insulation Efficiency of Modified Asphalt Mixtures

The thermal conductivity of a material is a key parameter in evaluating its suitability as an effective thermal insulator. An ideal insulating material should exhibit both low thermal conductivity and high resistance to environmental changes such as temperature fluctuations, humidity.

In this study, the asphalt mixtures that underwent various modification processes – whether physical or chemical – exhibited notably reduced thermal conductivity values compared to the unmodified base asphalt. This improvement can be attributed to the changes in the microstructure of the asphalt matrix, which effectively limited heat flow through the material.

The thermal conductivity coefficient was experimentally measured following the method described in Section (2.6), utilizing the following equation [37]:

$$Q = \frac{\lambda \times A \times \Delta T}{X}$$

Q =rate of heat transfer by conduction = 263watt; λ = Heat transfer coefficient; A =Surface area of the material used; ΔT = temperature difference; X = Insulation thickness

The equation above shows the relationship between the thickness of the insulating material and the thermal conductivity coefficient of the material. The results confirmed that the modified asphalt mixtures possess superior thermal insulation performance. This is especially evident in mixtures containing additives such as sawdust or CaCO_3 , which are known to increase the material's internal porosity and reflectivity, contributing to lower heat transfer.

These findings strongly support the hypothesis that asphalt modification techniques enhance the thermal insulation capacity of the material, making it a viable and sustainable solution for pavements exposed to harsh environmental conditions.

Because the asphalt material underwent modification methods that improved its thermal insulation efficacy, the manufactured asphalt models are distinguished by having a low thermal conductivity coefficient. This was demonstrated by using the following equation to practically calculate the thermal conductivity coefficient value using the procedure displayed in Table 6.

Table 6. Thermal insulation measurement results

ΔT (°C)	A (cm ³)	X (cm)	λ (W/m·°C)	description	Sample
2	108	0.2	0.243	Original asphalt	0
2.5	108	0.2	0.194	Asphalt modified with sawdust	3
3	108	0.2	0.162	Asphalt modified with (sawdust+CaCO ₃)	15
4	108	0.2	0.124	Asphalt chemically modified with (sawdust+CaCO ₃ +AlCl ₃)	19

This table displays the thermal conductivity (λ) results for four asphalt samples: unmodified, physically modified with sawdust, modified with a mixture of sawdust and CaCO₃, and chemically modified with a catalyst (AlCl₃).

As modification progresses, thermal insulating qualities improve:

When changed with sawdust alone, the thermal conductivity reduced to 0.194 W/m·°C, resulting in improved insulation efficiency compared to asphalt. Sawdust's organic and porous structure retains air and limits heat transmission, improving this. The increased temperature differential ($\Delta T = 2.5$ °C) confirms the material's improved heat flow resistance.

After adding sawdust and calcium carbonate to the sample, thermal conductivity reduced to 0.162 W/m·°C. By improving internal distribution, reflectance, and thermal permeability, calcium carbonate and sawdust increased thermal performance. The temperature difference rose to 3 °C, promising better heat transfer resistance. The chemically treated sample with AlCl₃ had the lowest thermal conductivity (0.124 W/m·°C), indicating the highest thermal performance among all evaluated samples. AlCl₃-induced chemical interaction likely altered asphalt molecule structure, enhanced blend homogeneity, and enhanced component interaction, lowering heat conduction. The increased temperature differential ($\Delta T = 4$ °C) supports this interpretation and highlights the chemically changed system's thermal insulation efficacy.

Materials with very low thickness, high strength, low heat transfer coefficient, and high thermal resistance are being studied in addition to chemical and physical properties [37].

3.8. Microstructural Homogeneity Analysis

Fig. 3 shows that modification processes create heterogeneous systems. microscopy of asphalt samples yielded the following results:

Under the microscope, the untreated asphalt sample had no voids and a homogeneous surface. This indicates a compact, homogeneous structure in nature. According to the presentation, the asphalt sample combined with wood sawdust had fibrous particles, which could indicate that the fibers were partially incorporated into the asphalt matrix and that the structure was less integrated. A micrograph of the asphalt-wood sawdust composite revealed increased homogeneity and fiber integration with an AlCl₃ catalyst present. Because fibrous structures were more immersed in asphalt, internal porosity was lower and cohesiveness was higher.

The microstructure of physically blended asphalt with calcium carbonate showed improved interfacial bonding and fiber integration.

This improves structural stability and thermal resistance.

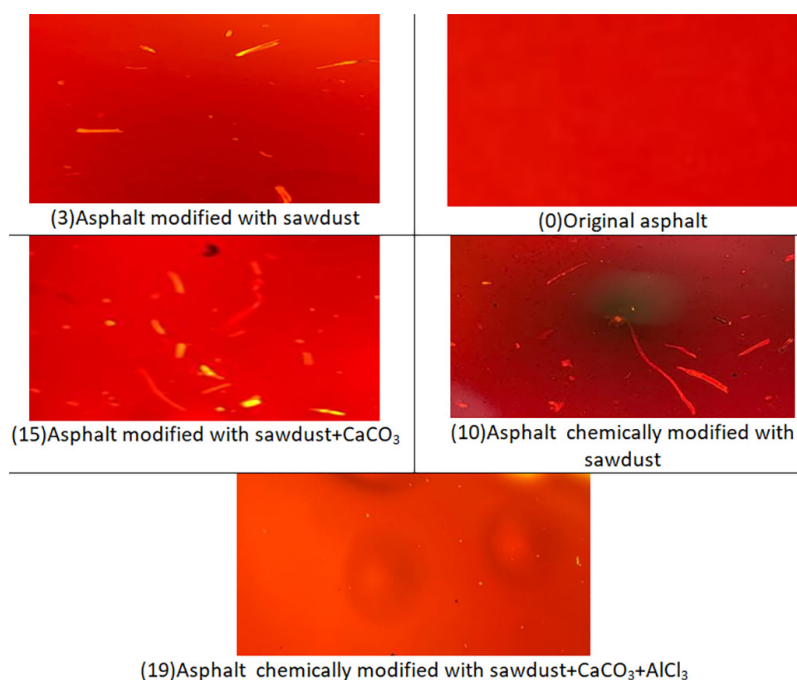


Fig. 3. Microstructural Homogeneity Analysis

Calcium carbonate treatment produced a more cohesive and crystalline structure in the micrograph. Calcium carbonate regulates asphalt matrix crystalline structure, decreases interstitial porosity, and strengthens structural integrity. These changes should increase asphalt heat performance and shrinkage resistance [8].

3.9. Adhesion Performance

A simple adhesion test was performed on modified asphalt samples to measure their adhesion. Asphalt covered a level surface in this experiment.

Aggregate was dropped from 25–30 cm. After a minute, the particles were retrieved using tweezers and visually assessed for adhesive strength to the asphalt surface.

Sample 0 aggregates in unmodified asphalt had weak adhesion and separated easily, as seen in Fig. 4. Sawdust-modified asphalt (Sample 15) demonstrated modest adherence by visual inspection. Sample 3, modified with sawdust and calcium carbonate, improved adhesion with moderately resistant aggregate particles. Sample 19—chemically treated asphalt with sawdust, calcium carbonate, and anhydrous aluminum chloride catalyst – had the highest adhesion. The aggregates' resistance to separation and asphalt tails clinging to the particles suggested strong cohesive contact. This suggests better bonding and moisture and heat resistance [38].

3.10. Waterproofing Performance

Asphalt was tested for its thermal and waterproof insulation properties, including original asphalt, modified with CaCO_3 and wood chips, and chemically altered with a catalyst (AlCl_3). Physical and chemical modification methods were employed to evaluate moisture resistance and thermal insulation.

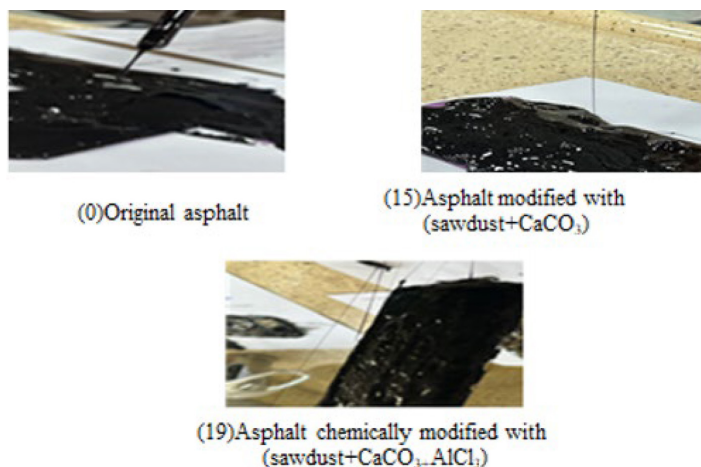


Fig. 4. The adhesion strength in the different samples

According to ASTM D 570 [39], asphalt materials can absorb a certain amount of water. The original asphalt absorbed 0.4 % water, while asphalt modified with calcium carbonate and wood chips absorbed 0.3 %. Chemically treated asphalt with AlCl₃ had the lowest absorption rate at 0.2 %. Chemical treatment creates a cohesive polymeric network that reduces water permeability, increasing moisture resistance.

Meanwhile, CaCO₃ and AlCl₃-modified mixes improved waterproofing mechanical and physical qualities. Penetration values lowering to 35 (0.1 mm) demonstrated increased cohesion and rigidity, which limit water infiltration under stress circumstances. The specific gravity increased from 1.043 to 1.068, indicating better void filling and lower porosity, which decreases water permeability. The chemical catalyst AlCl₃ enhances molecular processes. The interactions between mixture components, creating a thick, water-repellent matrix. These data show that the upgraded system has better waterproofing, thermal insulation, mechanical, and structural integrity. This makes it a sustainable and efficient material for roof layers, foundation insulation, and road pavements, which need long-term moisture protection [11].

Conclusion

According to the study, adding organic and inorganic additives to asphalt, either physically or chemically, improves its heat and moisture insulation.

Materials. Testing revealed that thermal conductivity dropped with alteration, from 0.243 W/m · °C in original asphalt to 0.124 W/m · °C in chemically changed system. This improvement was caused by the added components' heat-reducing properties in the asphalt system.

By decreasing their moisture absorption capacity, the modified samples showed improved insulating performance. Calcite was crucial for pore filling and permeability decrease, which increased water resistance.

The decreased thermal conductivity and increased water resistance make the modified materials suitable for infrastructure thermal and moisture insulation, especially in hostile environments. Their cost-effectiveness makes them ideal for structural projects and highways.

The utilization of industrial and agricultural leftovers like sawdust and calcium carbonate makes this research more environmentally friendly. It reduces dependence on environmentally harmful materials and supports global sustainable growth.

Conflict of Interest

The authors declare that there are no conflicts of interest.

References

- [1] Wang J., Li C., Sakanishi K., Nakazato T., Tao H., Takanohashi T., Takarada T., Saito I. Simultaneous Preconcentration and Determination of Nile Blue A and Rhodamine B in Aqueous Samples by the Cloud Point Extraction Coupled with the Solution Scanometric Method. *Fuel* 2005. Vol. 84(12–13). P. 1487. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.012>
- [2] Dadzie J., et al. A Review of Sustainable Technologies for Energy-Efficient Upgrade of Existing Buildings and Systems. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. Vol. 1101. P. 022028. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1101/2/022028>
- [3] Adebakin I.H., Adeyemi A.A., Adu J.T., Ajayi F.A., Lawal A.A., Ogunrinola O.B. Uses of sawdust as admixture in production of low-cost and lightweight hollow sandcrete blocks. *American Journal of Scientific and Industrial Research* 2012. Vol. 3(6). P. 458–463.
- [4] Geß A., et al. Environmental Impacts of Renewable Insulation Materials. *Sustainability* 2021. Vol. 13(15). P. 8505. <https://doi.org/10.3390/su13158505>
- [5] Raja P., et al. A Review of Sustainable Bio-Based Insulation Materials for Energy-Efficient Buildings. *Macromolecular Materials and Engineering* 2023. Vol. 308(10). P. 2300086. <https://doi.org/10.1002/mame.202300086>
- [6] Torres-Rivas A., et al. Multi-Objective Optimization of Bio-Based Thermal Insulation Materials in Building Envelopes Considering Condensation Risk. *Applied Energy* 2018. Vol. 224. P. 602–614. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.119>
- [7] Ali A., Issa A., Elshaer A. A Comprehensive Review and Recent Trends in Thermal Insulation Materials for Energy Conservation in Buildings. *Sustainability* 2024. Vol. 16(3). P. 1041.
- [8] Erzen B., et al. Innovative Insulation Materials: A Comprehensive Review. *Polymer Plastics Technology and Materials*, 2025.
- [9] Liu Y., et al. Thermal Resistance Mechanism and Rheological Properties of Silica Modified Asphalt Composites. *Journal of Cleaner Production* 2025.
- [10] Gong X., et al. Electrospun Nanofibrous Membranes: A Versatile Medium for Waterproof and Breathable Application. *Small* 2023. Vol. 19. P. 2205067. <https://doi.org/10.1002/smll.202205067>
- [11] Mohanta S., et al. Impact and Remediation of Petroleum Hydrocarbon Pollutants on Agricultural Land: A Review. *Geomicrobiology Journal* 2024. Vol. 41(4). P. 345–359. <https://doi.org/10.1080/01490451.2023.2160764>
- [12] Kumar D., et al. Comparative Analysis of Building Insulation Material Properties and Performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020. Vol. 131. P. 110038. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110038>

- [13] Xie T., et al. Theoretical Study on Thermal Conductivities of Silica Aerogel Composite Insulating Material. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2013. Vol. 58(1–2). P. 540–552. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.01.042>
- [14] Levesque A., et al. How much energy will buildings consume in 2100? A global perspective within a scenario framework. *Energy* 2018. Vol. 148. P. 514–527.
- [15] Li Y., et al. Performance evaluation of asphalt binders modified with nano-ZnO/nano-CaCO₃/SBR composite. *Nanotechnology Reviews* 2021. Vol. 10(1). P. 1536. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0082>
- [16] Aditya L., et al. A review on insulation materials for energy conservation in buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017. Vol. 73. P. 1352–1365.
- [17] Elnaklah R., et al. Perspectives on sustainable construction in the Middle East: A comparative analysis of industry and academia. *Sustainability* 2021. Vol. 14(17). P. 11161. <https://doi.org/10.3390/su141711161>
- [18] Abu-Jdayil B., Mourad A.-H., Hittini W., Hassan M., Hameedi S. Traditional, State-of-the-Art and Renewable Thermal Building Insulation Materials: An Overview. *Construction and Building Materials*, 214, 709–735. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.102>
- [19] Oguntona O. A., Aigbavboa C. O. Biomimicry and Sustainable Building Performance: A Nature-Inspired Sustainability Guide for the Built Environment. *Taylor & Francis* 2024.
- [20] Joohari I. B., Giustozzi F. Chemical and high-temperature rheological properties of recycled plastics-polymer modified hybrid bitumen. *Journal of Cleaner Production* 2020. Vol. 276. P. 123064.
- [21] Porto M., et al. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Applied Sciences* 2019. Vol. 9(4). P. 742.
- [22] Salakhov R. K., et al. Influence of adhesion additives on the grip of bitumen to stone material and water resistance of asphalt concrete. *Eurasian Chemico-Technological Journal* 2022. Vol. 24(4). P. 323–330. <https://doi.org/10.18321/ectj1476>
- [23] Obiti N. I., et al. The potentials of emulsified modified bitumen (EMB) for coating and insulation: An overview. *Materials Today: Proceedings* 2022. Vol. 57. P. 1288–1295.
- [24] Fu H., et al. Composition optimisation and performance evaluation of waterborne epoxy resin emulsified asphalt tack coat binder for pavement. *International Journal of Pavement Engineering* 2021. P. 1932878.
- [25] Blab R., et al. Performance of crumb rubber tire-modified bitumen for Malaysian climate regions. *Materials* 2024. Vol. 17. P. 5800. <https://doi.org/10.3390/ma17235800>
- [26] Demir T., Yilmaz M. The effect of external wall insulation on mold and moisture formation in buildings. *Buildings* 2022. Vol. 12(5). P. 521. <https://doi.org/10.3390/buildings12050521>
- [27] Gungat L., et al. Use of glass wool fibers from waste material as additive in asphalt mixture. *Materials* 2020. Vol. 13(21). P. 4959. <https://doi.org/10.3390/ma13214959>
- [28] Bamidele C. O., et al. Utilization of sawdust composites in construction: A review. *SN Applied Sciences* 2023. Vol. 5(140). <https://doi.org/10.1007/s42452-023-05361-4>
- [29] Ismail I., et al. Sawdust for Thermal Insulation Building. In: *Proceedings of the International Conference on Natural and Environmental Science (ICONES)*. 2014. P. 43–48.
- [30] Moghadas Nejad F., et al. The Effect of Nano Calcium Carbonate on the Dynamic Behaviour of Asphalt Concrete Mixture. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 2020. P. 1219–1228.

- [31] Mohammed A.M., Abed A.H. Enhancing Asphalt Binder Performance through Nano-SiO₂ and Nano-CaCO₃ Additives: Rheological and Physical Insights. *Case Studies in Construction Materials* 2023. Vol. 19. P. e02492.
- [32] Wang C., Zhang T., Li A., Zhao D., Liu L., Chen Q. State of the art review on inorganic powders modified asphalt materials: Reducing the temperature of asphalt pavement. *Journal of Road Engineering* 2025. Vol. 5(2). P. 279–296.
- [33] Al-Ani A. N., Al-Dulaimi S. S., Al-Mashhadani S.A. The feasibility of using lignin as modifier for asphalt cement. *Journal of Engineering* 2024.
- [34] Yu J., Zhu X., Ren J. Effect of different lignin types on the properties of asphalt binder. *Polymers* 2021. Vol. 13(7). P. 1083. <https://doi.org/10.3390/polym13071083>
- [35] Jiss D., Gayath S K, Jubal J, Vishnupriya B., Smruthy P N., Study of Sawdust and Rice Husk in Pavement Construction. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* 2020. Vol. 9(06).
- [36] Feng S., Li Z., Zhou H., Wang Y. Performance evaluation of asphalt concrete with modified calcium carbonate powder under different environmental conditions. *Frontiers in Materials* 2023. Vol. 10. P. 1195428.
- [37] Hamed G. H., Nejad F.M. Moisture Susceptibility of Asphalt Mixes Modified with Micro-Size Calcium Carbonate. *Periodica Polytechnica Civil Engineering* 2024. Vol. 68(1). P. 16–23. <https://doi.org/10.3311/PPci.23201>
- [38] Khan M. U., Rehman M., Ali S. Effect of waste tire rubber on properties of asphalt cement and asphalt concrete mixtures: State of the art review. *International Journal of Pavement Research and Technology* 2025. Vol. 18. P. 516–527.
- [39] Richard T.B., Daniel L.R. *Insulation Handbook*. McGraw Hill Professional. 2000. P. 25, 380–386.

EDN: XPQKDA

УДК 54.057

Synthesis and Physicochemical Study of Sulfated Derivatives of Iota-Carrageenan

**Aleksandr S. Kazachenko^{a, b, c, d},
Darya Yu. Prikhodko^c, Yaroslava D. Berezhnaya^b,
Svetlana A. Novikova^b, Yuriy N. Malyar^{b, c},
Olga Yu. Fetisova^b and Anton A. Karacharov^b**

*^aReshetnev Siberian State University of Science and Technology,
Institute of Chemical Technologies
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology
Krasnoyarsk Scientific Center
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^cSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^dProf. V. F. Voino-Yasenetsky Krasnoyarsk State Medical University
Ministry of Healthcare of the Russian Federation
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 22.08.2025, received in revised form 02.02.2026, accepted 03.03.2026

Abstract. The efficiency of different approaches to iota-carrageenan sulfation with sulfamic acid (in the presence of urea over Amberlite® and Pyrolite® catalysts), sodium pyrosulfite, sodium sulfite, and ammonium sulfamate has been compared. It has been established that the highest product yield (79.25 %) and the maximum sulfur content (14.2 %) have been obtained in the processes involving sulfamic acid and an urea activator in a 1,4-dioxane medium at a process temperature of 90 °C and a process time of 3 h. The poorest results have been obtained when the sulfation process occurred with the participation of sodium sulfite (yield 4.25 % and S content 7.7 %) and sodium pyrosulfite (yield 10.5–12.1 % and S content 11.5–11.6 %). The synthesized derivatives have been then characterized by the advanced analysis that included several physical and chemical techniques: Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, TG-DSC simultaneous thermal analysis, atomic force microscopy, and gel permeation chromatography. It has been demonstrated that sulfation noticeably enhances the number of sulfo groups

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: leo_lion_leo@mail.ru

and reduces the molecular weight M_w (from 682547 to 47108 g/mol) and the degree of polydispersity (from 4.61 to 5.83) and induces the polysaccharide structure amorphization. The reported results are of great importance for the creation of powerful techniques for modifying polysaccharides in the way of synthesis of novel materials with required biological, physical, and chemical characteristics.

Keywords: iota-carrageenan, sulfation, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, molecular weight distribution.

Acknowledgements. This work was carried out within the State assignment no. FWES-2026–0010 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. This study was carried out using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Citation: Kazachenko A. S., Prikhodko D. Yu., Berezhnaya Ya. D., Novikova S. A., Malyar Yu. N., Fetisova O. Yu., Karacharov A. A. Synthesis and Physicochemical Study of Sulfated Derivatives of Iota-Carrageenan. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 24–36. EDN: XPQKDA



Синтез и физико-химическое исследование сульфатированных производных йота-каррагинана

А. С. Казаченко^{а, б, в, г}, Д. Ю. Приходько^в,
Я. Д. Бережная^б, С. А. Новикова^б,
Ю. Н. Маляр^{б, в}, О. Ю. Фетисова^б, А. А. Карачаров^б

^аСибирский государственный университет науки
и технологий имени М. Ф. Решетнёва
Институт химических технологий
Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

^гКрасноярский государственный медицинский университет
им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого Минздрава России
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В данной работе проведено сравнительное исследование эффективности различных методов сульфатирования йота-каррагинана с использованием сульфаминовой кислоты (в присутствии мочевины и катализаторов Amberlite® и Pyrolite®), пиросульфита

натрия, сульфита натрия и сульфамата аммония. Установлено, что наибольший выход продукта (79,25 %) и максимальное содержание серы (14,2 %) достигаются при использовании сульфаминовой кислоты в присутствии мочевины в качестве активатора в среде 1,4-диоксана при температуре 90 °С в течение 3 часов. Наименее эффективными оказались методы сульфатирования с использованием сульфита натрия (выход 4,25 %, содержание S 7,7 %) и пиросульфита натрия (выход 10,5–12,1 %, содержание S 11,5–11,6 %). Для комплексной характеристики полученных производных использован комплекс современных физико-химических методов анализа, включая ИК-Фурье-спектроскопию, рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ (ТГ-ДСК), атомно-силовую микроскопию и гель-проникающую хроматографию. Показано, что процесс сульфатирования приводит к значительному увеличению содержания сульфогрупп, снижению молекулярной массы (M_w с 682547 до 47108 г/моль) и степени полидисперсности (с 4,61 до 5,83), а также к аморфизации структуры полисахарида. Полученные результаты важны для разработки эффективных методов модификации полисахаридов с целью создания новых материалов с заданными биологическими и физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: йота-каррагинан, сульфатирование, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, молекулярно-массовое распределение.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FWES-2026–0010 Института химии и химической технологии СО РАН. Исследование выполнено с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН.

Цитирование: Казаченко А. С., Приходько Д. Ю., Бережная Я. Д., Новикова С. А., Маляр Ю. Н., Фетисова О. Ю., Карачаров А. А. Синтез и физико-химическое исследование сульфатированных производных йота-каррагинана. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 24–36. EDN: XPQKDA

Introduction

Natural sulfated polysaccharides carrageenans isolated from red algae (Rhodophyta) find wide application in various industries, including food, pharmaceutical, and cosmetic, since they possess the remarkable gelling, stabilizing, and thickening abilities [1, 2]. A special focus of chemists has been on iota-carrageenan (ι -carrageenan), which has been known for a high content of sulfate groups and the exceptional anticoagulant, antiviral, immunomodulatory, and antioxidant activity [3, 4].

In the past few years, particular attention of research teams all over the world has been paid to the targeted chemical modification of carrageenans aimed at refining their functionalities and bioactivity [5, 6]. Here, one of the best ways is to use sulfation, which can enhance the charge density on the polymer chain and intensify the interaction with biological targets [7, 8]. It is recognized that the degree of sulfation and the sulfate group distribution over the polymer chain have a powerful effect on the bioactivity of polysaccharide derivatives [9, 10].

A diversity of polysaccharide sulfation techniques reported in the literature use catalysts [11], a sulfamic acid–urea complex [12], pyrosulfites [13], chlorosulfonic acid [14], etc. Meanwhile,

each of the listed approaches is somehow restricted because of aggressiveness of reagents used, formation of by-products, or complexity of controlling the degree of substitution and process reproducibility.

In view of the aforesaid, it is highly relevant to develop high-efficiency and high-selectivity techniques for carrageenan sulfation with different sulfating agents. Here, the impact of a sulfating agent type and process parameters on the yield and degree of sulfation of the iota-carrageenan derivatives was comprehensively examined. Both initial and sulfated carrageenans were explored by a set of advanced physicochemical tools, specifically, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), atomic force microscopy (AFM), TG-DSC simultaneous thermal analysis (STA/TG-DSC), and gel permeation chromatography (GPC).

Materials and Methods

Object of study was Sigms-Aldrich iota-carrageenan. Monosaccharide composition: D-galactose / 3,6-anhydro-D-galactose 1:1. Sulfur content 6.6 wt.%.

Sulfation of iota-carrageenan with sulfamic acid in the presence of urea

Sulfation of iota-carrageenan with sulfamic acid in the presence of urea was performed by the method modified by us in [12].

2.5 g of iota-carrageenan, 6.2 g of sulfamic acid, and a corresponding amount of urea (3.8 g) were placed in a 250-ml three-neck flask with a stirrer and reflux condenser. 50 ml of a 1,4-dioxane solvent was added. The prepared mixture was heated to 90°C and stirred for 3 h.

Sulfation of iota-carrageenan with sodium pyrosulfite

Sulfation of iota-carrageenan with sodium pyrosulfite was performed by the technique described by us previously in [13].

2 g of iota-carrageenan and 3.5 g of sodium pyrosulfite were placed in a 250-ml three-necked flask with a stirrer and reflux condenser. This mixture was dissolved in 26 ml of DMSO. The reaction mixture was kept for 2.5 h under stirring. The reaction occurred at room temperature.

Sulfation of iota-carrageenan with sodium sulfite

2 g of iota-carrageenan and 1.52 g of sodium sulfite were placed in a 250-ml three-neck flask with a stirrer and reflux condenser. The resulting mixture was dissolved in 30 ml of DMSO. The reaction mixture was kept for 1 h under stirring. The reaction occurred at room temperature.

Sulfation of iota-carrageenan with sulfamic acid over a catalyst 50 ml of 1,4-dioxane, 5 g of sulfamic acid, and 2 g of polysaccharide were placed in a 250-ml three-necked flask. The mixture was heated to 90°C under vigorous stirring and then 0.5 g of a catalyst (Amberlite (R) or Pyrolite (R)) was added. The sulfation process time was 3 h.

Sulfation of iota-carrageenan with ammonium sulfamate over a catalyst

50 ml of 1,4-dioxane, 5 g of ammonium sulfamate, and 2 g of polysaccharide were placed to a 250-ml three-necked flask. The mixture was heated to 90°C under vigorous stirring and then 0.5 g of a catalyst (Amberlite (R) or Pyrolite (R)) was added. The sulfation process time was 3 h.

Neutralization and dialysis

Upon completion of the process, the reaction mixture was cooled down to room temperature, the solvent was decanted, and the precipitate formed was dissolved with 25 ml of distilled water. The remainder of ammonium sulfamate was neutralized with the 5 % ammonia solution. Next, the mixture was separated through a paper filter. The solution that involved the polysaccharide sulfate and reaction products were dialyzed against distilled water on a MF-503–46 MFPI cellophane dialysis bag (US) with a pore size of 3.5 kDa ($-0.1\ \mu\text{m}$). The product was dialyzed for 10 h with changing water every 1–2 h.

When the dialysis was over, the ammonium salt solution of the polysaccharide sulfate was transferred to a Petri dish and dried in a drying oven at 50°C to constant weight.

The sulfated polysaccharide yield was found from the following formula:

$$\text{Yield (\%)} = \frac{m_{sp}}{m_p} \times 100 \%, \quad (1)$$

where m_{sp} is the sulfated polysaccharide weight (g) and m_p is the initial polysaccharide weight.

Sample characterization techniques

The sulfur content in the prepared sulfates was established on a ThermoQuest Flash EATM-112 elemental analyzer (Italy).

FTIR spectra of the initial and sulfated polysaccharides were recorded on a Shimadzu IRTracer-100 FTIR spectrometer (Japan) in the wavelength range of $400\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$. The recorded spectra were identified in the OPUS software, version 5.0. Solid specimens for the FTIR examination were tablets with a composition of 2 mg of the substance and 1000 mg of KBr.

The XRD investigations were carried out on a DRON-3 X-ray diffractometer (monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.154\ \text{nm}$, voltage 30 kV, and current 25 mA) at a scanning step of 0.02° and one-second intervals per data point. The measurements were performed in the 2θ Bragg angle range of 5.00 to 70.00° . The thermogravimetric study and data analysis were carried out using a NETZSCH STA 449 F1 Jupiter synchronous thermal analyzer (Germany). The thermal degradation of the prepared samples was estimated in an argon atmosphere at temperatures ranging within $30\text{--}800^\circ\text{C}$. The flow protective and purge gas rates were 20 and 50 ml/min, respectively. The samples were heated in the dynamic temperature mode at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in corundum crucibles. The measurement data were processed using the NETZSCH Proteus–Thermal Analysis.5.1.0 software.

The AFM study of the film samples was carried out on an NT-MDT Solver P47 multimode scanning probe microscope (Russia) equipped with a $14\text{-}\mu\text{m}$ scanner and an adjustment stage (SKM model). In the semicontact AFM experiments, silicon rectangular cantilevers (NSG30, NT-MDT, Russia) with an average resonance frequency of 170 kHz and a force constant of 6 N/m were utilized. The AFM working parameters in the semicontact mode were as follows: a scanning speed of $40\text{--}55\ \mu\text{m}/\text{s}$ and a resulting image resolution of 256×256 pixels. Scanning was performed over at least 3–4 separate sample surface areas. As a rule, smoothing or other image processing, except for the subtraction of the second-order surface, was not made.

The weight-average molecular weight (M_w), number-average molecular weight (M_n), and polydispersity index (PDI) of the samples were evaluated using an Agilent 1260 Infinity II Multi-

Detector GPC/SEC System chromatograph with a refractometer (RI) as a detector. Separation was performed on combined PL Aquagel-OH 30 and PL Aquagel-OH Mixed-M columns using an aqueous solution of 0.1 M NaNO₃ containing 0.025 % of a NaN 3 mobile phase. The columns were calibrated with polydisperse polyethylene glycol (PEG) standards (Agilent, US). The eluent feed rate was 1 mL/min and the injected sample volume was 100 µL. The data collection and processing were carried out in the Agilent GPC/SEC MDS software package.

Results and Discussion

The yields and sulfur contents for carrageenan sulfates obtained by different methods are listed in Table 1.

Table 1. Results of carrageenan sulfation by different methods

No.	Sulfating agent	Reaction conditions	Yield, %	Sulfur content, wt %
0	-	-	-	6.6
1	H ₃ NSO ₃	Activator – urea, solvent – 1,4-dioxane, T = 90 °C, t = 3 h	61.5	14.2
2	H ₃ NSO ₃	Solvent – 1,4-dioxane, catalyst – Amberlite, T = 90 °C, t = 3 h	25.2	11.8
3	H ₃ NSO ₃	Solvent – 1,4-dioxane, catalyst – Pyrolite, T = 90 °C, t = 3 h	79.3	12.1
4	Na ₂ S ₂ O ₅	Solvent – DMSO, T = 25 °C, t = 2.5 h	10.5	11.5
5	Na ₂ S ₂ O ₅	Solvent – DMSO, Activator – KNO ₂ , T = 25 °C, t = 2.5 h	12.1	11.6
6	Na ₂ SO ₃	Solvent – DMSO, T = 25 °C, t = 1 h	4.3	7.7
7	H ₆ N ₂ O ₃ S	Solvent – 1,4-dioxane, Catalyst – Amberlite, T = 90 °C, t = 2 h	47.4	7.5

The maximum yield (79.25 %) corresponding to the high sulfur content (12.1 %) is indicative of the excellent catalytic properties of the Pyrolite® catalyst, which both accelerates the reaction and minimizes side processes, for example, acid hydrolysis of glycosidic bonds (see Table 1). A noticeably lower yield (25.2 %), despite the decent sulfur content (11.8 %), might indicate that this catalyst, being fairly efficient in the sulfation process itself, facilitates partial degradation of the polymer chain under the established process conditions, thereby leading to the product loss under dialysis or filtration. This system exhibits the most prominent chemical efficiency (the maximum sulfur content is 14.2 %), so it is optimum for reaching the maximum degree of substitution, although the weight yield (61.5 %) is slightly inferior to the Pyrolite® system.

The techniques that use sodium pyrosulfite (samples 4 and 5) demonstrated relatively low yield values (10.5–12.1 %) at moderate sulfur contents (11.5–11.6 %). The KNO₂ activator added (sample 5) caused no appreciable advances in the indicators. The sulfation process with sodium sulfite (sample 6) appeared the most inefficient: in this case, the yield was only 4.25 % and the sulfur content, 7.7 %. Ammonium sulfamate with the Amberlite® catalyst (sample 7) gave intermediate values of 47.4 % for the yield and 7.5 % for the sulfur content.

In the presence of urea, a reactive donor–acceptor complex is formed, which represents an active sulfating agent that attacks the polysaccharide hydroxyl groups via electrophilic substitution [12]. In

polar aprotic solvents, e.g., DMSO, sodium pyrosulfite/sodium sulfite can generate sulfo group ions, which react with OH groups with the formation of sulfoesters.

The mechanism of sulfation of iota-carrageenan with sulfamic acid and ammonium sulfamate over the catalyst that was proposed by us previously [11] is as follows:

1. $R-SO_3H + SO_3 \cdot NH_3 \rightarrow R-SO_3 \cdot NH_4^+ + SO_3$
2. $SO_3 + 1,4\text{-dioxane} \rightarrow SO_3 \cdot 1,4\text{-dioxane}$
3. $SO_3 \cdot 1,4\text{-dioxane (sulfating complex)} + R'-(OH)_2 \rightarrow R'-(O-SO_3H)_2 + 1,4\text{-dioxane}$
4. $R'-(O-SO_3H)_2 + R-SO_3NH_4 \rightarrow R'-(O-SO_3NH_4)_2 + R-SO_3H$,

where R is the catalyst matrix and R' is the iota-carrageenan molecule.

Sample 2 was taken for the subsequent physicochemical analysis (Table 1).

Fig. 1 presents FTIR spectra of the initial iota-carrageenan (spectrum 1) and its sulfated derivative (spectrum 2). The presented spectra were recorded in the range of 4000–400 cm^{-1} . Analysis of the spectra made it possible to identify characteristic absorption bands of different functional groups and confirmed the successful completion of the sulfation reaction.

The spectrum of the initial carrageenan includes an absorption band at 840 cm^{-1} , which is characteristic of sulfate groups contained in the native polysaccharide [15]. After sulfation, an intense absorption band appears in the spectrum of the derivative (spectrum 2) at 845 cm^{-1} , which corresponds to the sulfo group vibrations. An increase in the intensity of this band is indicative of the successful incorporation of additional sulfate groups into the polysaccharide structure. What is important for the diagnosis is that, for all the samples, one can observe an absorption band at 930 cm^{-1} , which belongs to 3,6-anhydridogalactose, a key carrageenan structure component. The high-intensity bands in the region of 1213–1240 cm^{-1} correspond to stretching vibrations of the S=O bonds of ether sulfate groups. The absorption region within 1020–1030 cm^{-1} points out the SO_2 group vibrations and the

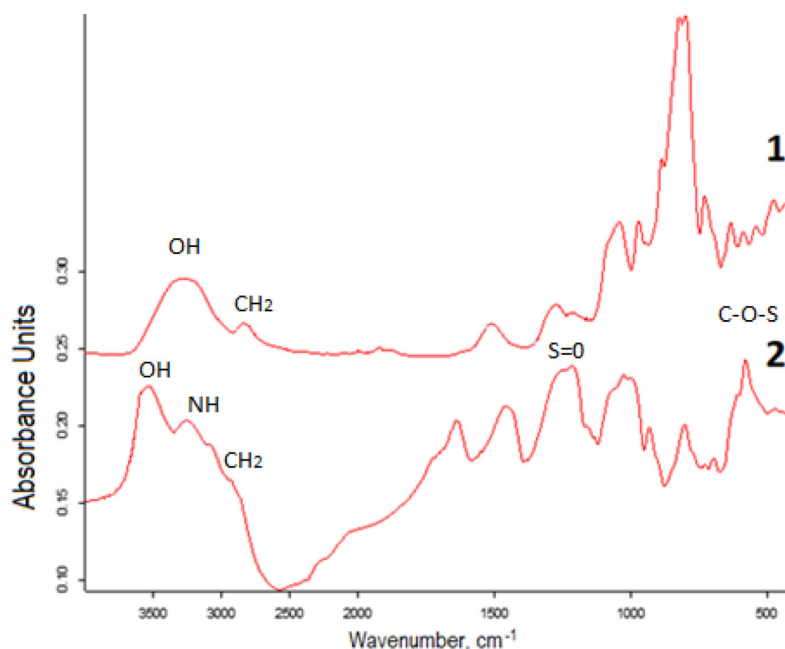


Fig. 1. FTIR spectra of (1) initial iota-carrageenan and (2) carrageenan sulfate

band at $800\text{--}805\text{ cm}^{-1}$ belongs to the C–O–S group. The comparison of the spectra reveals a serious growth of the intensity of the bands characteristic of sulfate groups (845 and $1213\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$) in the spectrum of the sulfated sample relative to the initial carrageenan and thereby confirms the efficiency of the modification. All the above-mentioned absorption bands are consistent with those reported in the literature for sulfated polysaccharides [11–14].

According to the obtained XRD data (Fig. 2), initial carrageenan is an X-ray amorphous substance with a pronounced halo in the 2θ angle region of $15\text{--}30^\circ$. No high-intensity peaks typical of highly organized crystalline structures were found. Under carrageenan sulfation, further polysaccharide amorphization occurs, which reduces the intensity of this halo. The absence of high-intensity peaks in sulfated carrageenan points out also the absence of sulfamic acid residues and inorganic salts, so it can be stated that the synthesized product is highly pure.

Fig. 3 presents the data of the simultaneous thermal analysis of sulfated iota-carrageenan by thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC). The investigations were carried out in an argon atmosphere at temperatures of $30\text{--}800^\circ\text{C}$ and a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

The TG data are indicative of a complex multi-stage thermal decomposition of the sample. In the range of $100\text{--}150^\circ\text{C}$, a slight ($\sim 8\%$) weight loss related to the removal of adsorbed moisture occurs. This stage is accompanied by an endothermic effect, as can be seen in the DSC curve.

The main thermal degradation process proceeds in three stages. The first significant decomposition stage occurs at $160\text{--}200^\circ\text{C}$ with a weight loss of 17% and a maximum decomposition rate at 177°C . This stage is accompanied by the bright exothermic effect in the DSC curve and is related to the decomposition of sulfate groups [16].

The second degradation stage occurs at $200\text{--}300^\circ\text{C}$ with a weight loss of 22% and the maximum at 272°C . At this stage, the main polymer chain is decomposed with dehydration of alcohol groups, elimination of the most stable sulfate groups, and the beginning of depolymerization. This stage is characterized by the endothermic effect.

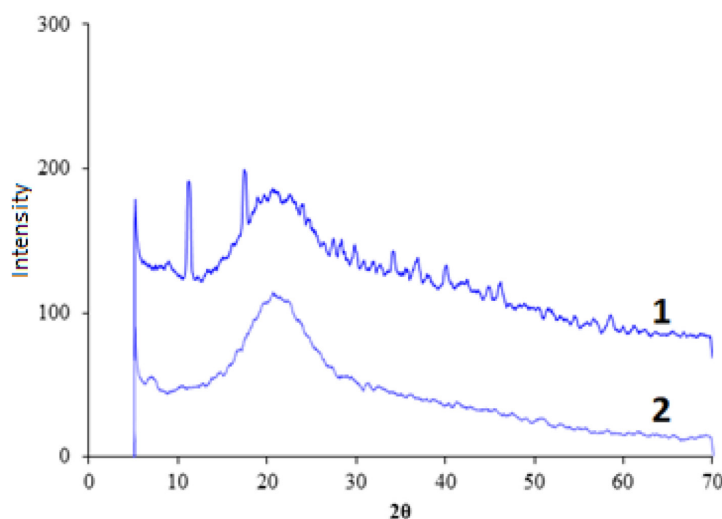


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (1) initial carrageenan and (2) carrageenan sulfate

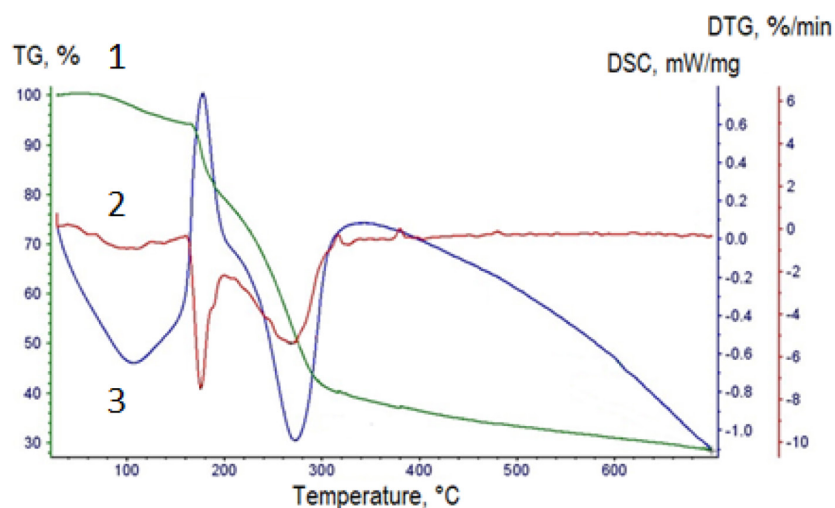


Fig. 3. Thermal analysis of sulfated iota-carrageenan: 1 – TG, 2 – DTG, 3 – DSC

The third stage (300–800 °C) is less intensive and causes an additional weight loss of ~10 %. The residue after thermolysis is 28 % of the initial sample, which is typical of sulfated polysaccharides and can be related to the formation of thermally stable carbon structures.

The data obtained indicate that the introduction of sulfate groups seriously influences the thermal behavior of carrageenan, reducing its thermal stability as compared with the native polysaccharide, which agrees well with the literature data on sulfated polysaccharides [16].

The initial and sulfated carrageenan films were examined by atomic force microscopy (Fig. 4).

Fig. 4 presents the AFM data on the surface morphology of the initial and sulfated carrageenan films. One can see images of two types for each sample: surface relief (on the left) and phase contrast (on the right), which brings complementary information about the surface topography and mechanical properties.

For initial carrageenan (sample 1), the relief and phase contrast images disclose a relatively smooth homogeneous surface with minor irregularities. The root-mean-square roughness (R_q) of the initial surface is 2–3 nm, which is typical of films of natural polysaccharides [17]. The homogeneous phase contrast speaks about a uniform distribution of the mechanical parameters over the film surface.

On the contrary, sulfated carrageenan (sample 2) has a strongly altered surface morphology. The relief images contain distinct aggregates and clusters 100–200 nm in size, which form a rough, nonuniform surface with the increased roughness ($R_q \approx 15\text{--}20$ nm). The phase contrast images reveal a nonuniform distribution of the mechanical characteristics, which can be due to the nonuniform distribution of sulfate groups along the polymer chain and the formation of domains of different charge densities. The established changes in the surface morphology after sulfation can be attributed to the action of several factors: an increase in the polymer hydrophilicity due to the introduction of sulfate groups, a change in the conformation of the polymer chains as a result of electrostatic repulsion of charged groups, and possible microspherification upon drying [18].

The data from Table 2 and Fig. 5 indicate profound changes in the molecular characteristics of carrageenan caused by the sulfation process. The initial polysaccharide has the high molecular weights, $M_n = 148194$ g/mol and $M_w = 682547$ g/mol, which are typical of native carrageenans [19].

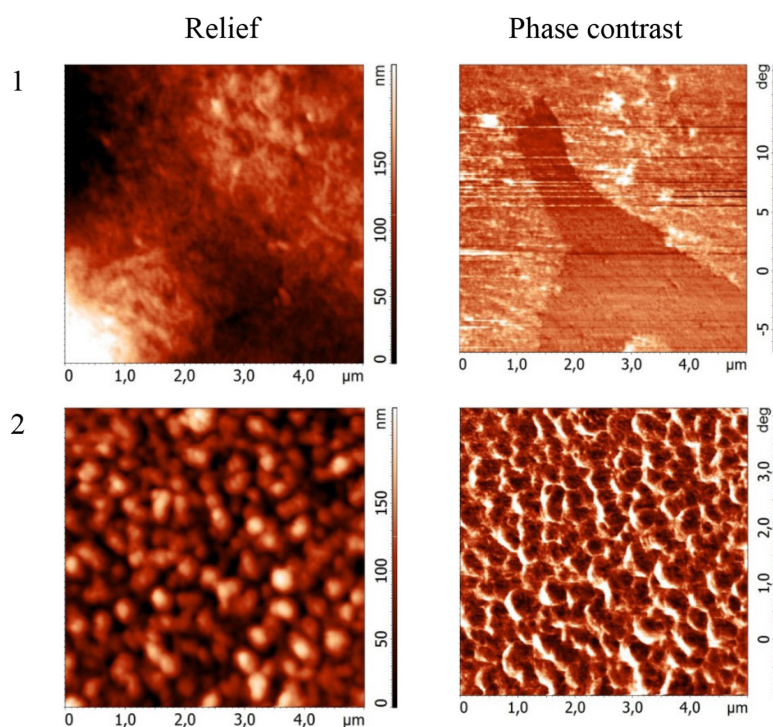


Fig. 4. AFM data on (1) initial carrageenan and (2) carrageenan sulfate

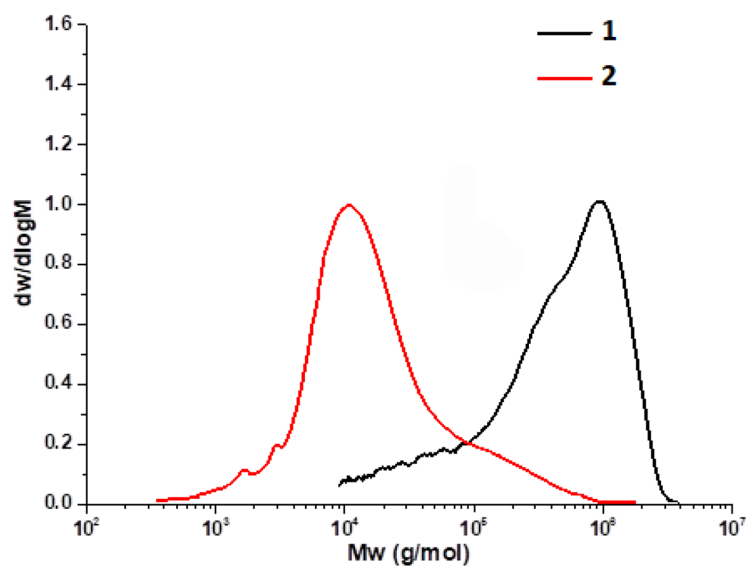


Fig. 5. Molecular weight distribution curves for (1) initial carrageenan and (2) carrageenan sulfate

The PDI of the initial sample is 4.61, which points out a relatively broad molecular weight distribution, as for natural polysaccharides.

After sulfation, the M_n value drops to 8086 g/mol (i.e., decreases by a factor of 18.3) and the M_w value, to 47108 g/mol (by a factor of 14.5). This can be caused by two factors: partial acid hydrolysis

Table 2. Molecular weight characteristics of initial carrageenan and its sulfated derivatives

Samples	M _n , g/mol	M _w , g/mol	PDI
Initial carrageenan	148194	682547	4.61
Carrageenan sulfate	8086	47108	5.83

of the polymer chain under the sulfation reaction conditions and possible depolymerization under the action of reagents [20]. At the same time, the PDI value grows to 5.83, i.e., an additional broadening of the molecular weight distribution occurs after the chemical modification.

Changes in the molecular weight characteristics are of great practical importance, since they affect the physicochemical properties of the obtained derivatives, including their solubility, viscosity, gelling ability, and biological activity [21].

Conclusions

In the course of this study, sulfated derivatives of iota-carrageenan were synthesized using different sulfonating agents. The most efficient technique was found to be the use of sulfamic acid in the presence of urea: this combination ensures the maximum sulfur content (14.2 %) and the high product yield (61.5 %). The Pyrolite® catalyst also demonstrated a high yield (79.25 %), while sodium sulfite and sodium pyrosulfite appeared less efficient. The comprehensive physicochemical examination, including FTIR spectroscopy, confirmed the successful introduction of sulfate groups. It was found that the modification leads to amorphization of the polymer structure, reduces its thermal stability, and noticeably enhances the film surface roughness. The chromatography data revealed a significant decrease in the molecular weight and an increase in the polydispersity index, which means partial depolymerization of the polysaccharide during the sulfation process. Now, promising research directions are studying the bioactivity of the synthesized derivatives, optimizing the synthesis process to minimize chain degradation, developing functional materials for biomedicine, and in-depth examination of the reaction mechanism.

Conflict of Interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- [1] Huynh T. V., Cao H. T. T., Hieu V. M. N., Tran V. H. N., Van T. T. T., Nguyen T. T., Thuy T. T. T., Trung V. T., Thinh P. D., Trinh P. T. H., et al. Chemical Composition, Structural Properties, and Bioactivity of Carrageenan from Field-Cultivated *Betaphycus gelatinus*. *Processes* 2024, 12, 2610. <https://doi.org/10.3390/pr12112610>
- [2] Goycoolea F. M., Chronakis I. S. Specific methods for the analysis of identity and purity of functional food polysaccharides. In: *Food Flavors: Formation, Analysis and Packaging Influences*, Contis, E. T., Ho, C.-T., Mussinan, C. J., Parliament, T. H., Shahidi, F., Spanier, A. M., Eds., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1998, Vol. 39, pp. 99–140. [https://doi.org/10.1016/S 0167-4501\(98\)80008-3](https://doi.org/10.1016/S 0167-4501(98)80008-3)

- [3] Mohammed A. S.A., Naveed M., Jost N. Polysaccharides, Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities). *J. Polym. Environ.* 2021, 29, 2359–2371. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02052-2>
- [4] Besednova N. N., Zvyagintseva T. N., Andriukov B. G., Zaporozhets T. S., Kuznetsova T. A., Kryzhanovsky S. P., Guseva L. G., Shchelkanov M. Y. Seaweed-Derived Sulfated Polysaccharides as Potential Agents for Prevention and Treatment of Influenza and COVID-19. *Antibiot. Chemother.* 2021, 66 (7–8), 50–66. <https://doi.org/10.37489/0235-2990-2021-66-7-8-50-66>
- [5] Li W., Wu J., Guo Y., Lu Y. Influence of hydroxypropylsulfonation on adhesion-to-fibers and film properties of corn starch. *J. Text. Inst.* 2019, 110 (12), 1679–1686. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1614134>
- [6] Jiang J. L., Zhang W. Z., Ni W. X., Shao J. W. Insight on structure-property relationships of carrageenan from marine red algal: A review. *Carbohydr. Polym.* 2021, 257, 117642. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117642>
- [7] Pomin V. H. Marine Non-Glycosaminoglycan Sulfated Glycans as Potential Pharmaceuticals. *Pharmaceuticals* 2015, 8 (4), 848–864. <https://doi.org/10.3390/ph8040848>
- [8] Mestechkina N. M., Shcherbukhin V. D. Sulfated polysaccharides and their anticoagulant activity: A review. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2010, 46, 267–273. https://doi.org/10.1134/S_000368381003004X
- [9] Matsuihiro B., Barahona T., Encinas M. V., Mansilla A., Matsuihiro S., Pavez J., Jara R. Sulfation of agarose from subantarctic *Ahnfeltia plicata* (Ahnfeltiales, Rhodophyta): studies of its antioxidant and anticoagulant properties in vitro and its copolymerization with acrylamide. *J. Appl. Phycol.* 2014, 26, 2011–2019. <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0297-3>
- [10] Maas N. C., Gracher A. H., Sasaki G. L., Gorin P. A., Iacomini M., Cipriani T. R. Sulfation pattern of citruspectin and its carboxy-reduced derivatives: influence on anticoagulant and antithrombotic effects. *Carbohydr. Polym.* 2012, 89(4), 1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.070>
- [11] Kazachenko A. S., Vasilieva N. Y., Berezhnaya Y. D., Fetisova O. Y., Borovkova V. S., Malyar Y. N., Sudakova I. G., Sychev V. V., Issaoui N., Lutoshkin M. A., & Karacharov A. A. Sulfation of Birch Wood Microcrystalline Cellulose with Sulfamic Acid Using Ion-Exchange Resins as Catalysts. *Polymers*, 2023, 15(5), 1116. <https://doi.org/10.3390/polym15051116>
- [12] Kazachenko A. S., Vasilieva N. Y., Borovkova V. S., Fetisova O. Y., Issaoui N., Malyar Y. N., Elsuif'ev E. V., Karacharov A. A., Skripnikov A. M., Miroshnikova A. V., Kazachenko A. S., Zimonin D. V., & Ionin V. A. Food Xanthan Polysaccharide Sulfation Process with Sulfamic Acid. *Foods*, 2021, 10(11), 2571. <https://doi.org/10.3390/foods10112571>
- [13] Kazachenko A. S., Berezhnaya Ya. D., Novikova S. A. Sulfation of Pectin with Inorganic Salts in Dimethyl Sulfoxide. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2025, 18(2), 251–261.
- [14] Novikova E. V., Smychenko V. M., Iozep A. A. Sulfation of dextran with chlorosulfonic acid in organic solvents. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007, 80, 1151–1153. https://doi.org/10.1134/S_1070427207070270
- [15] Bayley S. T. X-ray and infrared studies of kappa-carrageenin. *Biochim. Biophys. Acta* 1955, 17, 194–205.
- [16] Gong C., Pinatti L., Lavigne G., Shaw M. T., Scola D. A. Thermal stability of end-capped and linear sulfonated polyimides, sulfonated polystyrene, and Nafion 117. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 135, 45694. <https://doi.org/10.1002/app.45694>

- [17] Michel A. S., Mestdagh M. M., Axelos M. A. Physico-chemical properties of carrageenan gels in presence of various cations. *Int. J. Biol. Macromol.* 1997, 21 (1–2), 195–200. [https://doi.org/10.1016/s0141-8130\(97\)00061-5](https://doi.org/10.1016/s0141-8130(97)00061-5)
- [18] Doan T.H.Y., Pham T.D., Hunziker J., Hoang T.H. Temporal Changes of Adsorbed Layer Thickness and Electrophoresis of Polystyrene Sulfate Latex Particles after Long Incubation of Oppositely Charged Polyelectrolytes with Different Charge Densities. *Polymers* 2021, 13, 2394. <https://doi.org/10.3390/polym13152394>
- [19] Zia K. M., Tabasum S., Nasif M., Sultan N., Aslam N., Noreen A., Zuber M. A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 96, 282–301. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.095>
- [20] Rees D. A., Williamson F. B., Frangou S. A., Morris E. R. Fragmentation and Modification of r-Carrageenan and Characterisation of the Polysaccharide Order-Disorder Transition in Solution. *Eur. J. Biochem.* 1982, 122, 71–79. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1982.tb05849.x>
- [21] Pacheco-Quito E.-M., Ruiz-Caro R., Veiga M.-D. Carrageenan: Drug Delivery Systems and Other Biomedical Applications. *Mar. Drugs* 2020, 18, 583. <https://doi.org/10.3390/md18110583>

EDN: FHRNCI

УДК 661.666.1

Synthesis and Properties of Porous Organic and Carbon Composites Based on Cellulose Aerogel and Chitosan

Nadezhda N. Mikova^{*a}, Anatoly M. Zhizhaev^a,
Ivan P. Ivanov^a, Olga Yu. Fetisova^a,

Tatiana G. Ovchinnikova^a and Boris N. Kuznetsov^{a, b}

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 05.12.2025, received in revised form 11.12.2025, accepted 11.02.2026

Abstract. New methods for the synthesis of organic and carbon composites based on chitosan and aerogel from birch pulp are proposed. The obtained chitosan-cellulose composites have a spongy structure (the size of the cavities is from 50 to 70 microns), a low density (0.041–0.046 g/cm³) and a poorly developed meso-macroporous structure. The effect of additives of modifying agents (tannins of larch bark and Cu(Ac) on the porous structure and thermochemical properties of biocomposites has been established. The introduction of tannins reduces the average pore size and increases the specific surface area of the biocomposite. Carbon composites were obtained by carbonation of chitosan-cellulose biocomposites at a temperature of 600 °C. The resulting carbon composites have a poorly developed porous structure, and the addition of tannins increases the specific surface area of carbon composites from 1 m²/g to 7 m²/g and helps reduce the size of mesopores to 10.7–12.4 nm. The porous structure of carbon composites was developed by their thermal alkaline activation with NaOH at 800 °C. The surface of carbon composites increases by 2–3 orders of magnitude after activation and reaches 1160 m²/g for a sample containing an additive of tannins. The sample doped with copper acetate has the lower specific surface area (588 m²/g). Activated carbon composites are micro-mesoporous materials. The ratio of micropores and mesopores in them varies depending on the chemical composition of the initial biocomposite. The properties of the obtained carbon composites based on chitosan and cellulose, such as high specific surface area, adjustable porous structure, low density, and the possibility of chemical modification, open up prospects for their use as catalysts, catalyst carriers, adsorbents.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: nm@icct.ru; bnk-icct@yandex.ru

Keywords: chitosan, cellulose aerogel, modifying agents, biocomposite sponges, carbonation, activation, carbon composites, properties.

Acknowledgments. The study was supported by grant No. 25–13–20007 from the Russian Science Foundation (<https://rscf.ru/project/25–13–20007/>) and a grant from the Krasnoyarsk Regional Science Foundation.

Citation: Mikova N.N., Zhizhaev A.M., Ivanov I.P., Fetisova O. Yu., Ovchinnikova T.G., Kuznetsov B.N. Synthesis and Properties of Porous Organic and Carbon Composites Based on Cellulose Aerogel and Chitosan. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 37–50. EDN: FHRNCI



Синтез и свойства пористых органических и углеродных композитов на основе целлюлозного аэрогеля и хитозана

Н. М. Микова^а, А. М. Жижаев^а, И. П. Иванов^а,
О. Ю. Фетисова^а, Т. Г. Овчинникова^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Предложены новые методы синтеза органических и углеродных композитов на основе хитозана и аэрогеля из целлюлозы березы. Полученные хитозан-целлюлозные композиты имеют губчатую структуру (размер полостей от 50 до 70 мкм), низкую плотность (0.041–0.046 г/см³) и слабо развитую мезо-макропористую структуру. Установлено влияние добавок модифицирующих агентов (таннины коры лиственницы и Cu(As)₂) на пористую структуру и на термохимические свойства биокompозитов. Углеродные композиты были получены карбонизацией хитозан-целлюлозных биокompозитов при температуре 600 °С. Полученные углеродные композиты имеют слабо развитую пористую структуру, причем добавка таннинов увеличивает удельную поверхность углеродных композитов с 1 м²/г до 7 м²/г и способствует снижению размера мезопор до 10.7–12.4 нм. Развитие пористой структуры углеродных композитов осуществляли путем их термощелочной активации NaOH при 800 °С. Поверхность углеродных композитов после активации возрастает на 2–3 порядка и достигает 1160 м²/г для образца, содержащего добавку таннинов. Образец допированный ацетатом меди, имеет меньшую удельную поверхность (588 м²/г). Активированные углеродные композиты являются микро-мезопористыми материалами. Соотношение микропор и мезопор в них варьируется в зависимости от химического состава исходного биокompозита. Такие свойства полученных углеродных композитов на основе хитозана и целлюлозы, как высокая удельная поверхность, регулируемая пористая структура,

низкая плотность, возможность химического модифицирования, открывают перспективы их использования в качестве катализаторов, носителей катализаторов, адсорбентов.

Ключевые слова: хитозан, целлюлозный аэрогель, модифицирующие агенты, биокomпозитные губки, карбонизация, активация, углеродные композиты, свойства.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25–13–20007 (<https://rscf.ru/project/25-13-20007/>), гранта Красноярского краевого фонда науки.

Цитирование: Микова Н. М., Жижаев А. М., Иванов И. П., Фетисова О. Ю., Овчинникова Т. Г., Кузнецов Б. Н. Синтез и свойства пористых органических и углеродных композитов на основе целлюлозного аэрогеля и хитозана. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 37–50. EDN: FHRNCI

Введение

В последние годы возрос интерес к синтезу и исследованию свойств композитных материалов на основе возобновляемой растительной биомассы, что обусловлено необходимостью уменьшения выбросов CO₂ и снижения зависимости человечества от ископаемого сырья [1–3]. Биоразлагаемые композиты все шире применяются в качестве упаковочных материалов, адсорбентов в медицине и других областях [4–7].

Одним из наиболее подходящих веществ для производства биокomпозитов служит целлюлоза, которая является самым распространенным полимером в природе [8, 9]. Целлюлозная макромолекула имеет много гидроксильных групп, которые за счет внутри- и/или межмолекулярного сшивания водородными связями позволяют получить трёхмерную сетчатую структуру в процессе синтеза новых перспективных материалов – аэрогелей без участия сшивающего агента [10].

В последние годы выполнено много исследований по использованию целлюлозы и особенно смесей целлюлозы с хитозаном для приготовления биокomпозитов [11]. Стратегия получения хитозан-целлюлозных биокomпозитов основана на общих структурных особенностях строения молекул и наличия в их составе специфических групп (–NH₂, OH–), которые образуют эффективные водородные связи и могут служить координационными и реакционными центрами [12, 13].

Губки на основе хитозана имеют хорошие перспективы использования в биомедицине из-за их высокой пористости, высокой набухающей способности, хорошей антибактериальной активности и высокой проницаемости [14, 15]. Применение губок из чистого хитозана для лечения ран ограничено их низкой гидрофильностью, более эффективными являются композитные губки – аэрогель целлюлозы/хитозан [6], либо губки на основе хитозана с добавлением целлюлозы [16, 17].

Природные антиоксиданты играют важную роль в качестве добавок в полимеры. Включение танина винограда в целлюлозную матрицу в качестве источника биоактивных молекул придает антиоксидантные свойства целлюлозным плёнкам [18, 19]. Добавление умеренных количеств полифенолов чая к хитозану улучшает антиоксидантные свойства композитных материалов, обладающих широким спектром противомикробной активности и большим потенциалом для использования в качестве абсорбирующего шовного материала и повязок [20–22].

Путем сочетания органических полимеров хитозана, целлюлозы и/или их производных и неорганических биологически активных веществ получены новые композитные материалы

преимущественно медико-биологического назначения [23]. Введение наночастиц серебра позволяет усилить антимикробное действие хитозан-целлюлозных губок [24, 25].

Путем карбонизации биокмполитов в инертной атмосфере при повышенных температурах получают пористые углеродные материалы различного строения. Такие свойства углеродных биокмполитов, как большая удельная поверхность, низкая плотность, возможность легирования металлическими наночастицами, делают их привлекательными материалами для использования в качестве катализаторов, носителей катализаторов и химических адсорбентов, а также для получения суперконденсаторов.

Актуальной задачей является разработка методов регулирования строения и свойств углеродных композитов, основанных на использовании химических модификаторов при их получении. В качестве модификаторов применяются различные органические соединения и полимеры, например целлюлоза и хитозан, а также соединения металлов.

В работе [26] установлено влияние добавок целлюлозы сосны в виде раствора альфа-целлюлозы или порошка целлюлозного аэрогеля на кажущуюся плотность, пористую структуру и морфологию углеродных гелей, получаемых карбонизацией органических таннин-формальдегидных гелей. Увеличение содержания целлюлозы в составе исходного органического геля от 10 до 20 мас% приводит к увеличению удельной поверхности углеродных гелей до 697 и 754 м²/г и общего объема пор до 0.76 и 0.33 см³/г соответственно. Развитие пористой структуры углеродных гелей, полученных с использованием добавок растворенной целлюлозы (10 и 20 мас%), происходит в результате формирования мезопор со средним диаметром 22.83 и 21.54 нм. Введение порошка целлюлозного аэрогеля в исходный органический гель способствует формированию микропор в получаемом углеродном геле.

Металлсодержащие углеродные гели все шире применяются в разнообразных каталитических процессах [27, 28]. Медьсодержащий катализатор для реакции гидрирования метилацетата был приготовлен путем пропитки водным раствором нитрата меди углеродного геля, синтезированного поликонденсацией смеси резорцинол-формальдегид-ТЕОС, с последующей карбонизацией при 900 °С, выщелачиванием кремния и активацией КОН при 750 °С [29]. Площадь поверхности активированного углеродного геля достигла 2562 м²/г. Cu-содержащий катализатор электрохимического восстановления CO₂ был получен поликонденсацией смеси резорцинола, формальдегида и ацетата меди с последующей карбонизацией [30]. Углеродный гель содержит дисперсные частицы Cu⁰ и наиболее высокой активностью отличается образец, карбонизированный при 700 °С.

Целью данного исследования являлась разработка новых методов синтеза пористых органических и углеродных композитов на основе хитозана и целлюлозного аэрогеля, изучение их пористой структуры и морфологии, а также влияния термощелочной активации и допирования медью углеродных композитов на их физико-химические характеристики.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образец хитозана производства ЗАО «Биопрогресс» (ТУ 9289–067–00472124–03) с молекулярной массой (Мм = 260 кДа) и степенью деацетилирования 67,5 %. Раствор хитозана готовили путем последовательного растворения порции вещества (2 % по массе) в 1 %-ном водном растворе уксусной кислоты и механическом перемешивании в течение 3 ч при комнатной температуре.

Целлюлозный аэрогель был получен из альфа-целлюлозы древесины березы в лабораторных условиях в соответствии с методикой, описанной в работе [31].

В качестве танинов лиственницы использовали полифенольные соединения, выделенные экстракцией водно-этанольным раствором предварительно обессмоленной коры лиственницы сибирской (*Larix Sibirica* Ledeb).

Композитные губки хитозан/целлюлоза готовили смешиванием 2 % раствора хитозана с порошком регенерированного целлюлозного аэрогеля в определенном массовом соотношении (10:1 и 10:0.5). Компоненты суспензии подвергали перемешиванию в течение 1 часа при температуре 70 °С. После охлаждения до температуры окружающей среды смесь помещали в холодильник и выдерживали при температуре –18 °С 12 часов. Затем смесь была лиофилизована в сублимационной сушилке. Образцы обозначали как Х/Ц-1 и Х/Ц-0.5. Дополнительные агенты (Д), такие как глутаральдегид (ГА), танины коры лиственницы (Т), диацетат меди (Cu), вводили в суспензию в массовом соотношении Х: Ц: Д = 10:1:0.5.

Карбонизацию органических композитов осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи, оснащенной терморегулятором программируемого типа. В печь помещались корундовые тигли с образцами. Скорость нагрева печи составляла 10 °С/мин, время выдержки при конечной температуре 600 °С – 30 мин.

Активацию карбонизированных материалов, обработанных раствором NaOH в соотношении 0.5:10, проводили при повышении температуры в печи от комнатной до 800 °С со скоростью 10 °С/мин и скоростью подачи аргона 10 мл/мин. Изотермическая выдержка при температуре 800 °С составляла 1 час. Затем образцы были отмыты водой до нейтральной pH, обработаны 1М раствором HCl и затем вновь горячей водой (50 °С).

Активированные образцы были маркированы с использованием обозначений для исходных компонентов: АХ/Ц/ГА; АХ/Ц/Т, АХ/Ц/Cu.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью CHN-анализатора Vario EL Cube (Германия). Содержание кислорода рассчитывали по разности. Характеристики элементного состава (мас%) и плотности исходных биополимерных компонентов приведены в табл. 1.

Текстурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции и десорбции азота, измеренных при –196 °С в диапазоне относительных давлений P/P₀ от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Перед измерением образцы предварительно дегазировали при температуре 80 °С под вакуумом в течение 24 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие па-

Таблица 1. Характеристики исходных веществ для синтеза биокompозитов

Table 1. Characteristics of starting materials for the synthesis of biocomposites

Биополимер	C, % мас	H, % мас	N, % мас	O _{диф} , % мас	Насыпная плотность, г/см ³
Хитозан (C ₁₂ H ₂₂ O ₈ N ₂) n	41.41	6.69	7.05	44.85	0.365
Аэрогель целлюлозы	42.67	6.26	0	51.07	0.071
Танин лиственницы	59.7	6.3	0.9	33.10	0.667

аметры: удельную площадь поверхности, определенную методом Брунауэра-Эммет-Теллера (СБЭТ), исходя из адсорбционной ветви изотермы, и суммарный объем пор ($V_{\text{общ}}$), рассчитанный по объему сорбированного азота при $P/P_0 \geq 0.995$. Распределение мезопор по размерам определяли методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020.

Изучение морфологии биокomпозитных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно отраженных электронах с использованием прибора TM-4000 (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 15 кВ, разрешением 20 мкм.

Термогравиметрический анализ (ТГА) был выполнен с использованием прибора STA 449F1 Jupiter «Netzsch, Германия». Образцы массой около 5 мг нагревали в корундовом тигле от 30 до 800 °С при постоянной скорости нагрева, равной 10 °С/мин, при скорости потока аргона 20 мл/мин. Были проанализированы кривые потери массы (ТГ) и первой производной (ДТГ). Обработку результатов измерений проводили с помощью пакета программ «NETZSCH. ProteusThermalAnalysis.5.1».

Результаты и обсуждение

Образцы высушенных губок из композита хитозан/целлюлоза, полученные методом сублимационной сушки, могут быть выделены в виде блоков или пластин различного диаметра и толщины. Вариация используемого целлюлозного аэрогеля в количестве 5 или 10 % (по массе) не сказывается заметно на внешнем виде и форме образующегося композита: внутренняя часть продукта выглядит словно губка, а внешняя поверхность покрыта тонкой сетчатой пленкой. Образцы композитов имеют относительно плотную внешнюю поверхность и пористую внутреннюю структуру; характеризуются высоким влагопоглощением и воздухопроницаемостью.

Все хитозан-целлюлозные композиты имеют низкую плотность, значения которой достаточно близки и лежат в интервале 0.041–0.046 г/см³ (табл. 2).

Влияние целлюлозы особенно заметно проявляется для образца Х/ГА, обладающего максимальной плотностью (0.150 г/см³), который был получен из хитозана с применением глута-

Таблица 2. Плотность и элементный состав биокomпозитов

Table 2. Density and elemental composition of biocomposites

Шифр образца	Соотношение компонентов, Х: Ц: агент	ρ , г/см ³	С, % мас	Н, % мас	Н, % мас	O _{diff} , % мас
Х/Ц-0.5	10: 0.5: 0	0.0430	38.59	6.59	5.26	49.56
Х/Ц-1	10: 1: 0	0.0409	39.92	6.56	4.24	49.28
Х/Ц-0.5/Т	10: 0.5: 0.5	0.0456	42.39	6.73	5.88	45.0
Х/Ц-1/Т	10: 1: 0.5	0.0443	43.94	6.77	4.83	44.45
Х/Ц-0.5/Сu	10: 0.5: 0.5	0.0427	39.26	6.60	5.48	48.66
Х/Ц-1/Сu	10: 1: 0.5	0.0419	42.84	6.69	4.96	45.51
Х / ГА	1: 0: 0.5	0.150	46.64	6.68	3.83	42.85
Х/Ц-1/ГА	10: 1: 0.5	0.0448	45.88	6.59	4.25	43.28

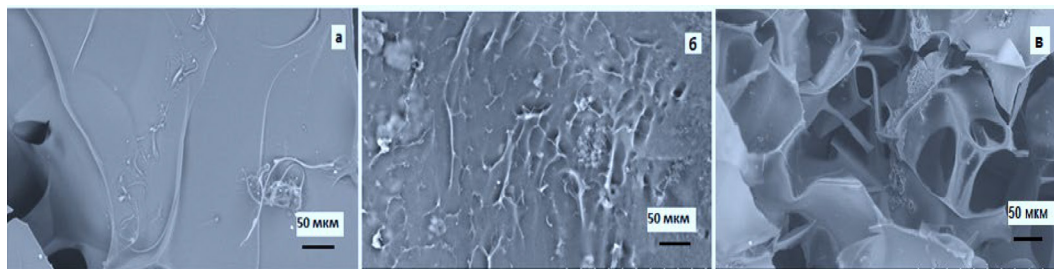


Рис. 1. СЭМ-изображения хитозана (а), хитозан-целлюлозного композита (б – общий вид поверхности, в – разрезе). Увеличение 1000 раз

Fig. 1. SEM images of chitosan (a), chitosan-cellulose composite (b – general view of the surface, c – section). Magnification 1000 times

рового альдегида в качестве сшивающего агента. Введение целлюлозного аэрогеля в систему существенно снижает плотность композита Х/Ц-1/ГА до значения 0.045 г/см^3 .

СЭМ-изображение образца хитозана (рис. 1а) демонстрирует достаточно однородное, гладкое полотно в виде пленки толщиной около 1 мкм, на поверхности которого присутствуют складки и нити из слабо переплетенных волокон. В плёнке часто встречаются разрывы, создающие полости и макропустоты размером в несколько десятков микрон.

Композитный образец Х/Ц (рис. 1б) имеет более сложную гофрированную поверхность с фрагментами целлюлозного аэрогеля, внедренного в пленочную структуру.

На изображении поперечного среза образца Х/Ц (рис. 1в) можно наблюдать открытую структуру с множеством мелких фрагментов пленки, которые формируют большие полости различных размеров – от 50 до 70 мкм, и протяженные каналы, достигающие нескольких сотен микрон. Поры на уровне сотен микрометров были обнаружены в композитных губках на основе целлюлозы [32].

Изучение термической устойчивости композитных губок хитозана и целлюлозного аэрогеля проведено в атмосфере аргона методом термогравиметрического анализа. Целлюлозный аэрогель остается практически неизменным до температуры 244°C (рис. 2). Затем происходит снижение массы в очень узком температурном диапазоне ($278\text{--}370^\circ\text{C}$) с самой высокой потерей массы ($\sim 75\%$ мас) и максимальной скоростью разложения при $\sim 350.5^\circ\text{C}$ (табл. 3). При нагревании образца свыше $360\text{--}380^\circ\text{C}$ профиль кривой потери массы ТГ практически выходит на плато. Из термически стабильных продуктов при 800°C формируется углеродный остаток с невысоким выходом ($\sim 20\%$ мас).

Характер термической деградации всех биокompозитов аналогичен, однако он значительно отличается от наблюдаемого хитозана и целлюлозного аэрогеля. Биокompозиты демонстрируют двухэтапную потерю массы. Первый этап убыли массы в количестве $17.5\text{--}21\%$ начинается при нагреве в более низком температурном диапазоне, чем в случае хитозана и целлюлозного аэрогеля, и продолжается с умеренной скоростью до $240\text{--}250^\circ\text{C}$. Эта тенденция к снижению начала температуры разложения для композитов, по мнению авторов [33], обусловлена ослаблением внутри- и межмолекулярных водородных связей в результате взаимодействия хитозана и целлюлозы, что приводит к более легкому разрыву молекулярных цепей.

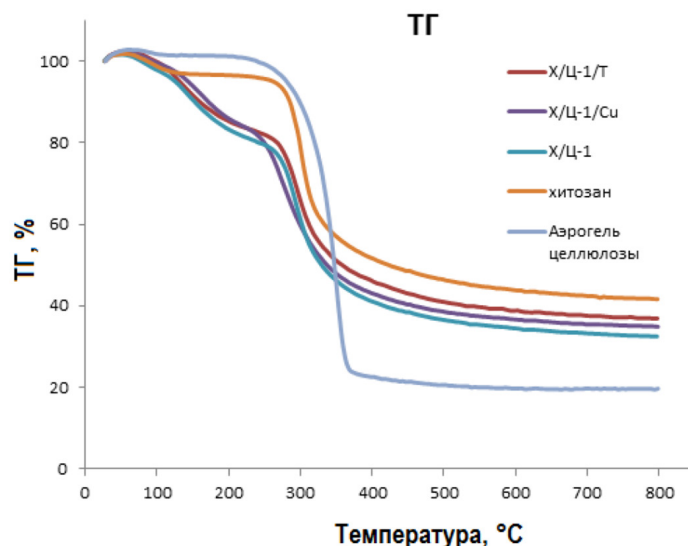


Рис. 2. Термограммы разложения биокomпозитов и исходных компонентов

Fig. 2. Thermograms of decomposition of biocomposites and initial components

Таблица 3. Термические свойства хитозан-целлюлозных композитов

Table 3. Thermal properties of chitosan-cellulose composites

Образец	Потеря массы, %, 30–250 °C	Потеря массы, %, 250–350 °C	ДТГ _{макс} , °C	ДСК _{макс} , °C	Остаток при 800 °C, %
Хитозан	~ 5	38.0	300,8	308,4	41,6
Целлюлоза	≤ 2.0	63.5	350,5	352,8(эндо)	19,7
X/C-1/Cu	18.2	33.5	272,2	287,5	34,9
X/C-1	21	34.0	293,7	300,4	32,5
X/C-1/T	17.5	30.5	295,5	301,8	37,0

Основное разложение композитных образцов происходит в температурной области 250–350 °C, где потерю массы можно объяснить преимущественным разложением целлюлозы. Последующее снижение веса происходит с медленной скоростью, вплоть до температуры 800 °C. Выход углеродного остатка варьируется от 32.5 до 37 % мас. Композиты, полученные с использованием в качестве модифицирующего агента таннинов, проявляют более высокую термическую стабильность.

С целью получения углеродных композитов хитозан-целлюлозные композиты были карбонизированы при температуре 600 °C. Термообработка привела к выраженной объёмной усадке композитов (примерно на 50 %), при этом структурная целостность материалов сохранялась. Углеродные композиты, как и исходные биокomпозиты, имеют невысокие значения удельной поверхности и объема пор. Добавление таннинов влияет на пористую структуру углеродных композитов, увеличивая их удельную поверхность с 1 до 7 м²/г.

Методом СЭМ установлено наличие фрагментов однородных пленочных структур на поверхности углеродных хитозан-целлюлозных образцов (рис. 3а). Поверхность углеродного образца, содержащего танины, также является однородной, но более рельефной и шероховатой (рис. 3б).

Углеродный композит, содержащий в своем составе медь, имеет гладкую поверхность с крупными поперечными гребнями (рис. 4а).

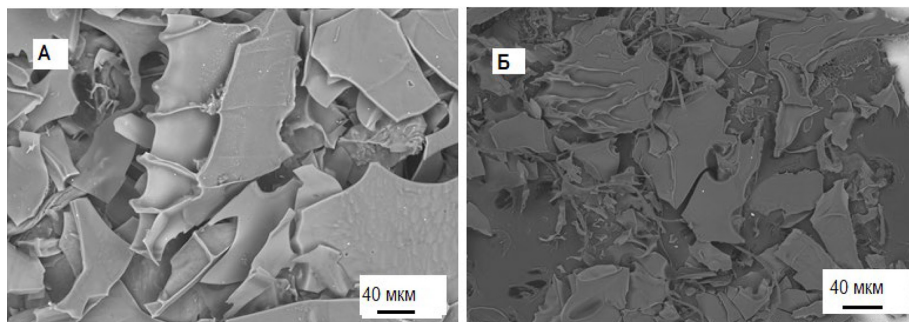


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов углеродных композитов, полученных карбонизацией при 600 °С образцов хитозан-целлюлозного (А) и хитозан-целлюлозного с добавками танина (Б) (увеличение 500 раз)

Fig. 3. SEM images of carbon composite samples obtained by carbonation at 600 °C of chitosan-cellulose (A) and chitosan-cellulose samples with tannin additives (B) (magnification 500 times)

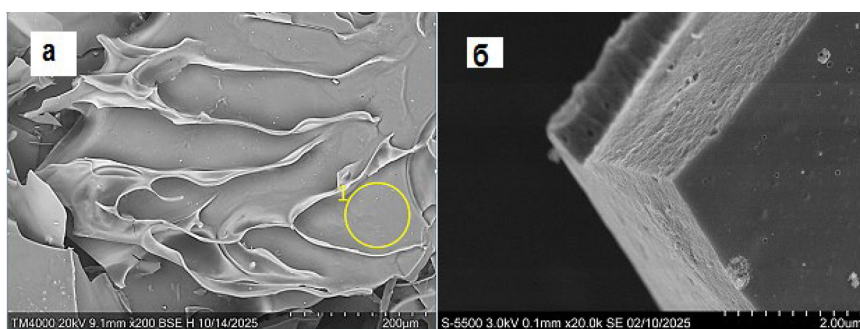


Рис. 4. СЭМ-изображение образца углеродного композита, содержащего медь

Fig. 4. SEM image of a carbon composite sample containing copper

СЭМ-снимок этого образца, сделанный в поперечном сечении, демонстрирует его плотную трехмерную волокнистую структуру и микропористую морфологию (рис. 4б). Внешняя поверхность углеродного композита является гладкой и непористой, а внутренняя часть состоит из тесно связанных однородных волокон.

Данные СЭМ и химанализа указывают на отсутствие каких-либо фаз в углеродных композитах. В Cu-содержащем углеродном композите отсутствуют кристаллы или отложения солей. Вероятно, в процессе формирования исходного биополимера свободные группы C-N-H и C-OH на поверхности хитозана и целлюлозы координируются с ионами Cu, способствуя их встраиванию в полимерную структуру органической матрицы. Последующая термообработка биопо-

лимера при 600 °С способствует получению углеродного материала, содержащего равномерно распределенные наночастицы меди.

Для развития пористой структуры углеродных композитов была использована их термощелочная активация NaOH при температуре 800 °С.

Рассчитанные методами БЭТ, DFT и ВЈН значения общей площади поверхности ($S_{БЭТ}$), внешней поверхности ($S_{мезо} + S_{макро}$), общего объема пор ($V_{пор}$), объема микропор ($V_{микро}$), среднего диаметра пор ($D_{пор}$) и среднего размера мезопор ($DBJH$) активированных углеродных композитов (в обозначение образцов добавлена буква А) приведены в табл. 4. Площадь удельной поверхности углеродных композитов возросла после активации на 2–3 порядка.

Характер распределения пор по размерам иллюстрируется рис. 5. Согласно DFT-методу, в диапазоне размеров 1.5–3.0 нм пористая структура активированных углеродных композитов представлена микропорами и узкими мезопорами, размер и соотношение которых варьируется для различных образцов. Так, образец АХ/Ц/Т, модифицированный танином, содержит самую значительную долю пор (52.1 %) с размерами от 1.6 до 2.9 нм. Согласно ВЈН расчетам, в нем присутствует самое большое количество мезопор размером от 2 до 17 нм (рис. 5б).

Активированный углеродный композит, содержащий медь, имеет среди изученных меньшую удельную поверхность (588 м²/г). Доля микропор размером 1.70 нм составляет для него около 86 %, а размер мезопор варьируется от 2 до 15 нм. В литературе имеются сведения о том, что удельная поверхность легированных ионами меди углеродных аэрогелей варьируется

Таблица 4. Текстуальные характеристики активированных углеродных хитозан-целлюлозных композитов
Table 4. Textural characteristics of activated carbon chitosan-cellulose composites

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{микро}$, м ² /г	$S_{внеш}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	Доля, % микро	$DBJH$, нм
АХ/Ц/ГА	824	695	129	0.367	0.277	1.78	75.48	6.84
АХ/Ц/Т	1161	652	508	0.461	0.264	1.84	57.27	6.17
АХ/Ц/Cu	589	511	77	0.236	0.203	1.70	86.02	7.04

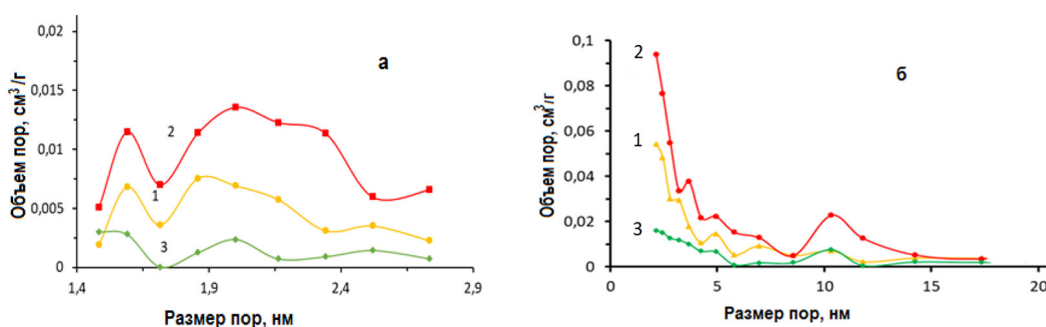


Рис. 5. Зависимость распределения объема микропор (а), рассчитанная методом DFT, и мезопор (б), рассчитанная методом ВЈН от размера пор в образцах: 1 – АХ/Ц/ГА; 2 – АХ/Ц/Т; 3 – АХ/Ц/Cu

Fig. 5. The dependence of the volume distribution of micropores (a) calculated by the DFT method and mesopores (b) calculated by the BJH method on the pore size in the samples: 1 – AXC/GA; 2 – AXC/T; 3 – AXC/Cu

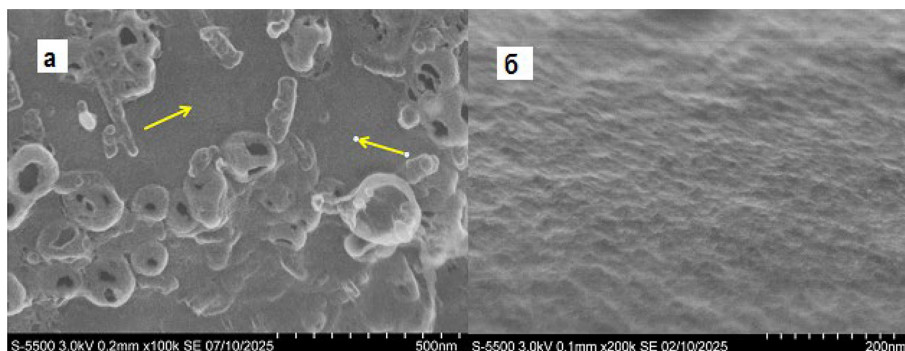


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности активированных при 800 °С углеродных композитов: а – АХ/Ц/ГА (увеличение 100 000 раз); б – АХ/Ц/Т (увеличение 200 000 раз)

Fig. 6. SEM image of the surface of carbon composites activated at 800 °C: a – AXC/GA (increase 100,000 times); b – AXC/T (increase 200,000 times)

от 480 до 680 м²/г [34, 35]. Таким образом, характеристики пористости полученного в данной работе образца АХ/Ц/Си согласуются с этими данными.

Методом СЭМ обнаружено, что после термощелочной активации большая часть поверхности углеродных композитов (показано стрелками) остается гладкой (рис. 6). Однако на этой ровной поверхности в образце АХ/Ц/ГА появляются куполообразные структуры, вероятно, возникающие в результате выхода из объемной фазы летучих продуктов терморазложения компонентов матрицы.

Заключение

В результате выполненных исследований разработан новый метод получения хитозан-целлюлозных материалов в виде композитных губок. В качестве компонентов для создания хитозан-целлюлозной матрицы использованы хитозан и целлюлозный аэрогель на основе альфа-целлюлозы берёзы. Предполагается, что формирование биокompозитной губки происходит в основном за счет образования межмолекулярных водородных связей между –ОН-группами целлюлозы и N–H-группами хитозана. СЭМ-изображение среза хитозан-целлюлозной матрицы демонстрирует наличие открытой структуры с множеством мелких фрагментов пленки, которые формируют большие полости различных размеров – от 50 до 70 мкм. Все хитозан-целлюлозные композиты имеют мезо-макропористую структуру и низкую плотность (0.041–0.046 г/см³).

Установлено влияние добавок модифицирующих агентов (таннина, ацетата меди) в количестве 5 % мас на свойства биокompозитных материалов. Присутствие таннина способствует формированию более компактной пористой структуры, обеспечивая уменьшение среднего размера мезопор с 12 до 4 нм. Введение таннина в хитозановую матрицу сдерживает начало терморазрушения композита и способствует большему выходу углеродного остатка при 800 °С (37 % мас). По своим свойствам полученные полимерные композиции хитозан-целлюлозы перспективны для получения изделий биомедицинского назначения.

Путем карбонизации при 600 °С хитозан-целлюлозных биокompозитов и последующей термощелочной активации углеродных образцов при температуре 800 °С получены углеродные

материалы с развитой мезо-микропористой структурой. Наиболее высокую удельную поверхность ($1160 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет активированный углеродный композит, модифицированный таннином. Этот образец содержит значительную долю широких микропор (около 52 %) с размерами от 1.6 до 2.9 нм и большое количество мезопор размером от 2 до 17 нм. Активированный углеродный композит, содержащий медь, имеет меньшую удельную поверхность ($588 \text{ м}^2/\text{г}$). Для этого образца доля микропор со средним размером 1.70 нм составляет около 86 %, а размер мезопор варьируется от 2 до 15 нм.

Такие свойства углеродных биокомпозитов, как высокая удельная поверхность, низкая плотность, возможность легирования металлическими наночастицами, делают их привлекательными материалами для использования в качестве нанопористых катализаторов, носителей катализаторов и адсорбентов.

Список литературы/ References

- [1] Kumar A., Biswal M., Mohanty S., Nayak S.K. Recent developments of lignocellulosic natural fiber reinforced hybrid thermosetting composites for high-end structural applications: a review. *Journal of Polymer Research* 2021. Vol. 28(12), P. 459.
- [2] Pereira P., Rosa M., Cioffi M. O., Benini K. C., Milanese A., Voorwald H., Mulinari D. Vegetal fibers in polymeric composites: A review. *Polímeros* 2015. Vol. 25. P. 9.
- [3] Haryanti N.H. Characterisation of water chestnut (*eleocharis dulcis*) microfiber and e glass _ polyester hybrid composites. *International Jornal of Scientific and Technical Research in Engineering* 2022. Vol. 7(1), P. 2581
- [4] Vinod A., Sanjay M.R., Suchart S., Jyotishkumar P. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. *Journal of Cleaner Production* 2020. Vol. 258. P. 120978.
- [5] Frackowiak S., Ludwiczak J., Leluk K. Man-Made and Natural Fibres as a Reinforcement in Fully Biodegradable Polymer Composites: A Concise Study. *Journal of Polymers and the Environment* 2018. Vol. 26(12), P. 4360–4368.
- [6] Peng H., Wu J., Wang Y., Wang H., Liu Z., Shi Y., Guo X. A facile approach for preparation of underwater superoleophobicity cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation. *Applied Physics A*. 2016. Vol. 122(5), P. 516.
- [7] Yang J., Kwon G.-J., Hwang K., Kim D.-Y. Cellulose–Chitosan Antibacterial Composite Films Prepared from LiBr Solution. *Polymers* 2018. Vol. 10(10), P. 1058
- [8] Santos F., Iulianelli G. C., Tavares M. I. The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications. *Materials Sciences and Applications* 2016. Vol. 07. P. 257–294.
- [9] Han D., Yan L. Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 2010. Vol. 79, № 3. P. 614–619.
- [10] Long L.-Y., Weng Y.-X., Wang Y.-Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers* 2018. Vol. 10(6), P. 623
- [11] Kostag M., El Seoud O. Sustainable biomaterials based on cellulose, chitin and chitosan composites – A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2021. Vol. 2. P. 100079.

- [12] Duan J., Han C., Liu L., Jiang J., Li J., Li Y., Guan C. Binding Cellulose and Chitosan via Intermolecular Inclusion Interaction: Synthesis and Characterisation of Gel. *Journal of Spectroscopy* 2015. Vol. 2015. P. 1–6.
- [13] Yang J., Duan J., Zhang L., Lindman B., Edlund H., Norgren M. Spherical nanocomposite particles prepared from mixed cellulose–chitosan solutions. *Cellulose* 2016. Vol. 23(5), P. 3105–3115.
- [14] Patrúlea V., Ostafe V., Borchard G., Jordan O. Chitosan as a starting material for wound healing applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2015. Vol. 97. P. 417–426.
- [15] Deng Z., Wang T., Chen X., Liu Y. Applications of chitosan-based biomaterials: a focus on dependent antimicrobial properties. *Marine Life Science & Technology* 2020. Vol. 2(4), P. 398–413.
- [16] Cai B., Zhong T., Chen P., Jin Y., Liu Y., Huang R., Tan L. Preparation, characterization and in vitro release study of drug-loaded sodium carboxy-methylcellulose/chitosan composite sponge. *Plos One* 2018. Vol. 13. P. e0206275.
- [17] Lv F., Wang C., Zhu P., Zhang C. Characterization of chitosan microparticles reinforced cellulose biocomposite sponges regenerated from ionic liquid. *Cellulose* 2014. Vol. 21(6), P. 4405–4418.
- [18] Olejar K. J., Ray S., Ricci A., Kilmartin P. A. Superior antioxidant polymer films created through the incorporation of grape tannins in ethyl cellulose. *Cellulose* 2014. Vol. 21(6), P. 4545–4556.
- [19] Missio A., Mattos B., Ferreira D., Magalhães W., Bertuol D., Gatto D. A., Petutschnigg A., Tondi G. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. *Journal of Cleaner Production* 2018. Vol. 184. P. 143–151.
- [20] Zhu X., Hou X., Ma B., Xu H., Yiqi Y. Chitosan/Gallnut tannins Composite Fiber with Improved Tensile, Antibacterial and Fluorescence properties. *Carbohydrate Polymers* 2019. Vol. 226. P. 115311.
- [21] Wang L., Dong Y., Men H., Tong J., Zhou J. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocolloids* 2013. Vol. 32. P. 35–41.
- [22] Kadam D., Shah N., Kadam A., Lele S. An investigation on the effect of polyphenolic extracts of *Nigella sativa* seedcake on physicochemical properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers* 2018. Vol. 192. P. 347–355.
- [23] Chen S. C., Wu Y. C., Mi F. L., Lin Y. H., Yu L. C., Sung H. W. A novel pH-sensitive hydrogel composed of N, O-carboxymethyl chitosan and alginate cross-linked by genipin for protein drug delivery. *J Control Release* 2004. Vol. 96(2), P. 285–300.
- [24] Li D., Diao J., Zhang J., Liu J. Fabrication of new chitosan-based composite sponge containing silver nanoparticles and its antibacterial properties for wound dressing. *J. Nanosci Nanotechnol* 2011 Vol. 11(6), P. 4733–8.
- [25] Anisha B. S., Biswas R., Chennazhi K. P., Jayakumar R. Chitosan-hyaluronic acid/nano silver composite sponges for drug resistant bacteria infected diabetic wounds. *Int J. Biol Macromol* 2013. Vol. 62. P. 310–20.
- [26] Микова Н., Иванов И., Жижаев А., Кузнецова С., Кузнецов Б. Строение углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы сосны. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2023. Т. 16, № 1. С. 96–106. [Mikova, N.M., Ivanov, I.P., Zhizhaev, A.M., Kuznetsova, S.A., Kuznetsov, B.N. The structure of carbon gels obtained by carbonization of organic xerogels based on larch bark tannins and pine cellulose. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. Vol. 16(1), P. 96–106. (In Russ.)]

- [27] Lee J.-H., Park S.-J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review. *Carbon* 2020. Vol. 163. P. 1–18
- [28] Shaari N., Kamarudin S. K. Current status, opportunities, and challenges in fuel cell catalytic application of aerogels. *International Journal of Energy Research* 2019. Vol. 43(7), P. 2447–2467
- [29] Hou X., Zhao J., Liu J., Han Y.-H., Pei Y., Ren J. Activated carbon aerogels supported copper catalysts for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol: Effect of KOH activation. *New Journal of Chemistry* 2019. Vol. 43(24), P. 9430–9438
- [30] Xiao X., Xu Y., Lv X., Xie J., Liu J., Yu C. Electrochemical CO₂ reduction on copper nanoparticles-dispersed carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* 2019. Vol. 545. P. 1–7
- [31] Kuznetsov B. N., Vasilyeva N. Y., Mikova N. M., Zhizhaev A. M. Synthesis and Sulfation with Sulfamic Acid of Aerogels Based on Birch-Wood and Cotton Celluloses. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022. Vol. 15(1), P. 57–68.
- [32] Xiong X., Duan J., Zou W., He X., Zheng W. A pH-sensitive regenerated cellulose membrane. *Journal of Membrane Science* 2010. Vol. 363(1), P. 96–102.
- [33] Cai B., Zhong T., Chen P., Fu J., Jin Y., Liu Y., Huang R., Tan L. Preparation, characterization and in vitro release study of drug-loaded sodium carboxy-methylcellulose/chitosan composite sponge. *Plos One* 2018. Vol. 13(10), P. e0206275.
- [34] Del Río J. I., Juhász L., Kalmár J., Erdélyi Z., Bermejo M. D., Martín Á., Smirnova I., Gurikov P., Schroeter B. A greener approach for synthesizing metal-decorated carbogels from alginate for emerging technologies. *Nanoscale Adv* 2023. Vol. 5(23), P. 6635–6646.
- [35] Gong S., Xiao X., Sam D. K., Liu B., Wei W., Yu W., Lv X. Dispersed copper nanoparticles promote the electron mobility of nitrogen-rich graphitized carbon aerogel for electrochemical determination of 4-nitrophenol. *Mikrochim Acta* 2019. Vol. 186(12), P. 853.

EDN: FKZWFY

УДК 544.33

Selection of Salt Hydrates for the Synthesis of Heating Storage Materials Based on a Multidimensional Analysis of Consistent Properties

Svetlana V. Morzhukhina,
Dmitriy S. Testov, Artem M. Morzhukhin*,
Dmitriy A. Kulida, Irina V. Muhina,
Evgenia S. Popova and Yuri E. Lugovoi
*Dubna State University
Dubna, Russian Federation*

Received 27.05.2025, received in revised form 14.01.2026, accepted 11.02.2026

Abstract. To select salt hydrates as the basis of phase change heating storage materials for specific applications, it is necessary to simultaneously take into account about 30 properties, including environmental, economic aspects, as well as stability parameters and physico-chemical properties. Chemometric methods, in particular, the principal component method and SIMCA, were used to identify the structure-property relationship of the use of salt hydrates as heating storage materials. Based on the analysis by these methods of the multidimensional classification of the properties, structure and composition of salt hydrates, the list of criteria for the selection of hydrates has been reduced to 10. Based on these criteria, salts have been selected as promising hydrates for obtaining phase change heating storage materials based on them: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Keywords: phase transition, structure-property relationship, thermal properties, melting enthalpy, specific heat capacity, salt hydrates, principal component method, factor analysis, heat storage materials.

Acknowledgements. The work was performed within the framework of the state assignment for scientific research (No. FEEM-2024-0008), Registration number 102312200005-0-1.4.3.

Citation: Morzhukhina S. V., Testov D. S., Morzhukhin A. M., Kulida D. A., Muhina I. V., Popova E. S., Lugovoi Yu. E. Selection of Salt Hydrates for the Synthesis of Heating Storage Materials Based on a Multidimensional Analysis of Consistent Properties. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 51–63. EDN: FKZWFY



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: morzhukhin92@yandex.ru

Выбор кристаллогидратов солей для синтеза теплоаккумулирующих материалов на основе многомерного анализа согласованных свойств

С. В. Моржухина, Д. С. Тестов,
А. М. Моржухин, А. Д. Кулида,
И. В. Мухина, А. С. Попова, Ю. Е. Луговой
*Государственный университет «Дубна»
Российская Федерация, Дубна*

Аннотация. Для выбора кристаллогидратов солей в качестве основы фазопереходных теплоаккумулирующих материалов для конкретных применений необходимо учитывать одновременно около 30 свойств, включающих экологический, экономический аспекты, а также параметры стабильности и физико-химические свойства. При выявлении связи «структура-свойство» для применения кристаллогидратов солей в качестве теплоаккумулирующих материалов применены методы хеометрики, в частности, метод главных компонент и SIMCA. На основе анализа этими методами многомерной классификации свойств, структуры и состава кристаллогидратов солей перечень критериев для выбора кристаллогидратов сокращен до 10. На основе этих критериев отобраны в качестве перспективных кристаллогидратов солей для получения на их основе фазопереходных теплоаккумулирующих материалов: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: фазовый переход, связь «структура-свойство», термические свойства, энтальпия плавления, удельная теплоемкость, кристаллогидраты солей, метод главных компонент, факторный анализ, теплоаккумулирующие материалы.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по научным исследованиям (№ FEEM-2024-0008), Регистрационный номер 102312200005-0-1.4.3.

Цитирование: Моржухина С. В., Тестов Д. С., Моржухин А. М., Кулида А. Д., Мухина И. В., Попова А. С., Луговой Ю. Е. Выбор кристаллогидратов солей для синтеза теплоаккумулирующих материалов на основе многомерного анализа согласованных свойств. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 51–63. EDN: FKZWFY

Введение

Использование фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ФТАМ) позволяет повысить эффективность аккумулирования тепла. Для синтеза ФТАМ исследователями отмечаются кристаллогидраты солей как наиболее перспективные [1, 2]. Выбор конкретных кристаллогидратов солей в качестве ФТАМ под требуемые характеристики тепловых систем является сложной задачей, опирается на более чем 30 критериев [3]. Несмотря на ряд ранее сформулированных методологий выбора веществ для создания ФТАМ [4–6], для перспективных кристалло-

гидратов солей не проводилось исследований полного перечня необходимой совокупности свойств, что значительно затрудняет оценку их перспективности в различных сферах применения [7]. Вследствие этого синтез ФТАМ на основе кристаллогидратов солей проводится сложным и трудоёмким эмпирическим путем [8–10], а не в результате систематических исследований.

На рис. 1 приведены критерии, разделенные на 4 группы, требующие рассмотрения на различных стадиях выбора и исследования ФТАМ на основе кристаллогидратов солей и при необходимости улучшения [11, 12]:

- 1) вспомогательные свойства кристаллогидратов солей: термические свойства, на основании которых моделируются отсутствующие сведения о физико-химических свойствах, и кристаллографические параметры;
- 2) критерии выбора кристаллогидратов солей: физико-химические свойства, критерии стабильности, экологичности и экономичности;
- 3) характеристики стабильной и эффективной работы ФТАМ;
- 4) характеристики тепловой системы.

Разработка перспективных ФТАМ заключается в том числе в поиске веществ, в которых оптимально сочетались бы перечисленные выше критерии. Однако одновременное удовлетворение всем 30 требованиям невозможно и не проводится исследователями. Кроме того, практически мало кристаллогидратов солей, для которых исследователями определены хотя бы половина из указанных критериев. Для того чтобы сделать правильный выбор среди огромного числа веществ, которые в теории можно было бы использовать в качестве ФТАМ, необходимо определить наиболее важные критерии выбора.

Коллективом исполнителей данного исследования были сведены в базу данных свойства кристаллогидратов солей и их бинарных смесей на основании опубликованных данных 1952 г. по настоящее время [13], и позднее создана база данных согласованных свойств кристаллогидратов солей [14]. После проведения факторного анализа данных из [13] были выявлены в [15] наиболее важные критерии при выборе ФТАМ для конкретного применения. Однако выборка как кристаллогидратов солей (всего 7), так и опубликованных их свойств (всего 6) сильно ограничена при факторном анализе в [15], и при анализе данных не были учтены структурные и кристаллографические параметры. Поэтому авторами поставлена задача провести факторный анализ большей по объёму многомерной выборки согласованных свойств кристаллогидратов солей с учетом их строения и структуры, что позволит сократить число критериев, по которым будет осуществляться выбор веществ для получения ФТАМ для конкретных рабочих температур тепловых систем.

При сокращении числа критериев выбора веществ и выявлении связи свойств, структуры и состава кристаллогидратов солей для применения в качестве ФТАМ применены методы многомерной классификации, в частности, метод главных компонент и SIMCA [16], [17].

В основе метода SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) лежит предположение о том, что все объекты в одном классе имеют сходные свойства, но и обладают индивидуальными особенностями. При построении дискриминационной модели необходимо учитывать только сходство, отбрасывая особенности как шум. Для этого каждый класс предварительно независимо моделируется МГК с разным числом главных компонент PC [17].

Вспомогательные критерии	
Термические свойства – Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0$; – Энергия Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$; – Энтропия образования $\Delta_f S_{298}^0$	Кристаллографические параметры – Параметры решетки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$; – Объем ячейки $V_c, \text{\AA}^3$
Критерии выбора кристаллогидратов солей	
Экологичность и безопасность – Безвредность; – Экологическая безопасность; – Коэффициент теплового расширения; – Коррозионная активность	Стабильность – Стабильность химическая, физическая; – Фазовая сегрегация; – Конгруэнтное плавление
Экономичность – Распространенность в природе и доступность; – Низкая стоимость	Теплофизические свойства – Температура плавления $t_{пл}, ^\circ\text{C}$; – Вязкость в жидкой фазе $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$; – Плотность твердой и жидкой фаз $\rho, \text{кг}/\text{м}^3$; – Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}, \text{Дж}/\text{г}$; – Удельная теплоемкость в твердой и жидкой фазах $c_p, \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$; – Плотность аккумулирования тепла $S, \text{МДж}/\text{м}^3$; – Переохлаждение $\Delta t, ^\circ\text{C}$
Характеристики ФТАМ	
– Температурный гистерезис $t_{гист}, ^\circ\text{C}$; – Температура плавления ТАМ $t_{пл}, ^\circ\text{C}$; – Температура кристаллизации $t_{кр}, ^\circ\text{C}$; – Переохлаждение ТАМ $\Delta t, ^\circ\text{C}$; – Энтальпия плавления ТАМ $\Delta H_{пл}, \text{Дж}/\text{г}$; – Энтальпия кристаллизации $\Delta H_{кр}, \text{Дж}/\text{г}$	– Вязкость в жидкой фазе $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$; – Время аккумуляции тепла $\tau, \text{мин}$; – Стабильность свойств при термоциклировании; – Теплопроводность жидкой фазы ТАМ $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$; – Удельная теплоемкость жидкой фазы ТАМ $c_p(\text{ж}), \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$; – Суммарная энтальпия $\Sigma \Delta H, \text{Дж}/\text{г}$
Характеристики тепловой системы	
– Емкость; – Мощность; – Эффективность; – Период зарядки/разрядки (хранения)	– Стоимость ТАМ; – Теплопроводность $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$; – Число Прандтля для ТАМ Pr

Рис. 1. Классификация свойств на различных стадиях создания теплоаккумулирующего материала [9]

Fig. 1. Classification of properties at various stages of creation of a heating storage material [9]

Практические результаты

Исследовались данные из базы согласованных свойств кристаллогидратов солей [14]. Исходные данные были представлены в виде 21 кристаллогидрата и 17 переменных (факторов): ($c_p(\text{тв})$, кДж/(кг·К), $c_p(\text{ж})$, кДж/(кг·К), ρ , г/см³, $\Delta H_{обр}$, кДж/моль, $t_{пл}, ^\circ\text{C}$, $\Delta H_{пл}$, Дж/г, параметры кристаллической решетки ($V_c, \text{\AA}^3, a, b, c, \beta$), Z, M_r, M_t катиона, M_r аниона, M_t катиона/ M_t аниона, n (водность)). Использовались автошкалированные данные.

Вначале проведён предварительный анализ данных, который представляет собой построение МГК модели исходных данных и предварительный обзор результатов на предмет наличия групп, выбросов и прочих аномалий [17]. При этом одновременно проводится классификация объектов, в ходе которой объекты и свойства проецируются на полученные классы [16]. Для классов, которые были выявлены на втором этапе, строятся отдельно модели для лучшей классификации и анализа поведения объектов внутри класса [17].

При применении к многомерным данным МГК осуществляется переход от большого количества переменных к новому представлению, размерность которого значительно меньше. При этом все переменные учитываются. В то же время несущественная для сути дела часть данных отделяется, превращается в шум. Найденные главные компоненты и дают нам искомые скрытые переменные, управляющие устройством данных (рис. 2).

Исходная матрица X заменяется двумя новыми матрицами T и P , размерность которых A , меньше, чем число переменных (столбцов) J у исходной матрицы X [17]. Матрица E – матрица шумов.

$$X = TP^T + E.$$

Матрица нагрузок P – это матрица перехода из исходного пространства переменных x_1 ,

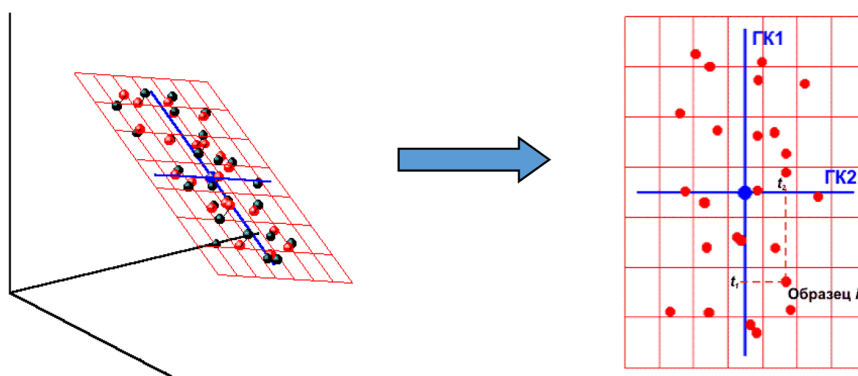


Рис. 2. Схема преобразования данных методом главных компонент (ГК1 и ГК2 – новые координаты для данных – главные компоненты 1 и 2) [17]

Fig. 2. Data transformation scheme using the principal component method (PC 1 and PC 2 are the new coordinates for the data – principal components 1 and 2) [17]

... x_J (J -мерного) в пространство главных компонент (A -мерное). Матрица счетов T дает нам проекции исходных образцов (J -мерных векторов $x_1, \dots, x_J$) на подпространство главных компонент (A -мерное) [17].

При анализе данных методом главных компонент (МГК) и исследовании распределения в области доверительного интервала показано, что выбросов среди свойств кристаллогидратов солей нет (рис. 3).

Построены графики нагрузок и счетов при варьировании числа главных компонент, выявлено, что лучше всего классификация данных проведена в координатах РС 1-РС 2 (число главных компонент – 2). Совместное исследование парных графиков счетов и нагрузок также может дать много полезной информации о данных [16, 17].

График нагрузок (рис. 4) применяется для исследования роли переменных [17]. На этом графике каждая переменная x_j отображается точкой в координатах главных компонент (PC_i , PC_j), например (PC_1 , PC_2). Анализируя его, можно понять, какие переменные связаны, а какие независимы.

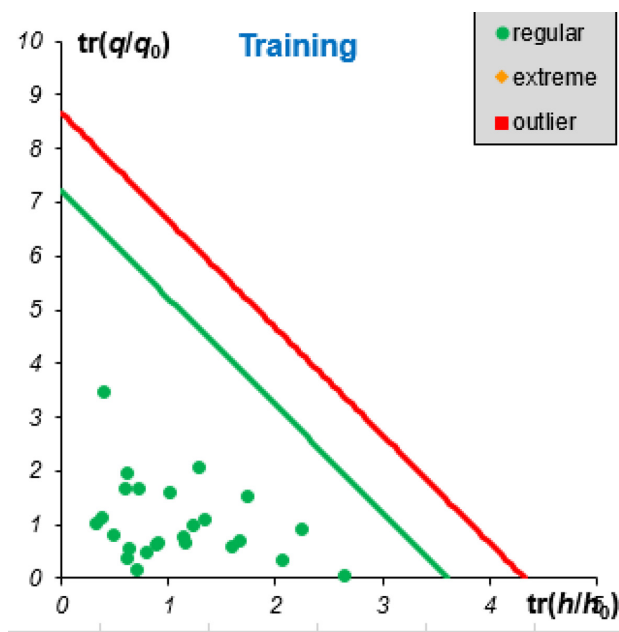


Рис. 3. Распределение данных в области доверительного интервала

Fig. 3. Distribution of data in the area of the confidence interval

На графике нагрузок (рис. 4) выделяются следующие 4 группы переменных (свойств кристаллогидратов солей):

- 1) ρ , V_c , b , M_r , M_r катиона и M_r аниона.
- 1) $\Delta H_{пл}$, $c_p(тв)$, $c_p(ж)$;
- 2) $-\Delta H_{обр}$, a , c , β и n (водность);
- 3) $t_{пл}$, Z и M_r катиона/ M_r аниона;

График счетов несет в себе информацию, полезную для понимания того, как устроены данные. На графике счетов (рис. 5) видно разделение кристаллогидратов солей на группы:

- 1) кристаллогидраты солей, образованные переходными металлами (зеленые точки);
- 2) кристаллогидраты солей, образованные щелочноземельными металлами (синие точки);
- 3) кристаллогидраты щелочных металлов с высокой водностью $n > 5$ (желтые точки);
- 4) кристаллогидраты щелочных металлов с низкой водностью, $n \leq 5$ (желтые точки).

Исходные 17 факторов, таким образом, разделены на 4 класса по признакам «структурное свойство» (рис. 5):

- 1) $-\Delta H_{обр}$, a , c , β и n (водность) формируют группу кристаллогидратов солей щелочных металлов с высокой водностью $n > 5$;
- 2) $c_p(тв)$, $c_p(ж)$ и $\Delta H_{пл}$ формируют группу солей кристаллогидратов щелочных металлов с низкой водностью, $n \leq 5$;
- 3) $t_{пл}$, Z и M_r катиона/ M_r аниона формируют группу кристаллогидратов солей магния и кальция;
- 4) ρ , V_c , b , M_r , M_r катиона и M_r аниона формируют группу кристаллогидратов солей переходных металлов.

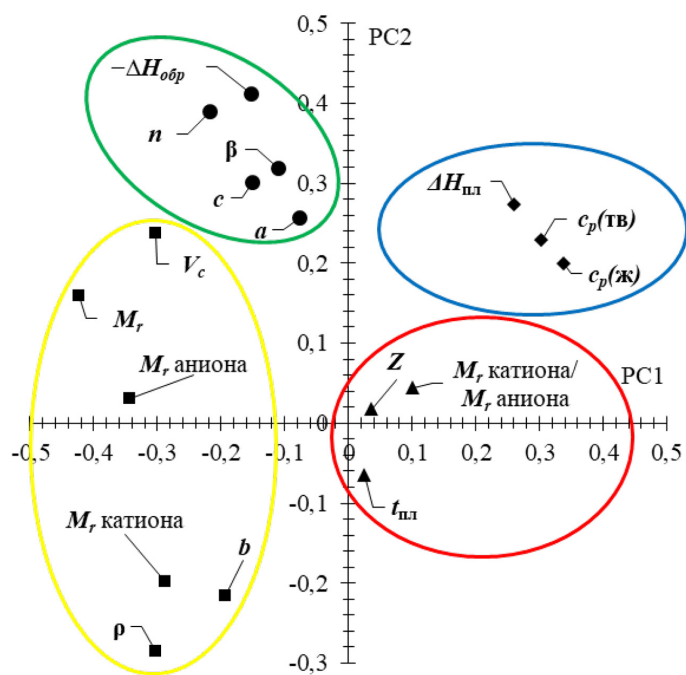


Рис. 4. График нагрузок

Fig. 4. Load graph

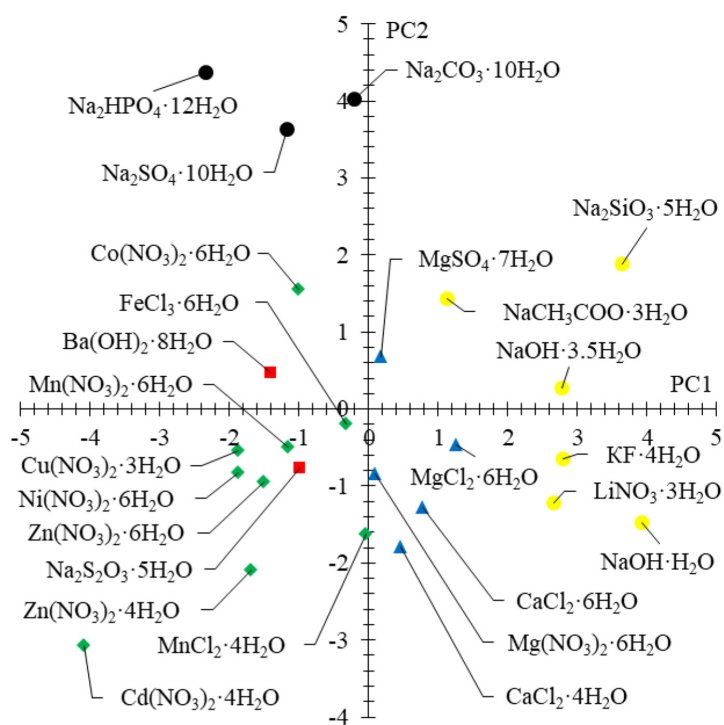


Рис. 5. График счетов

Fig. 5. Accounts graph

Методом SIMCA проанализирована модельная мощность параметров для кристаллогидратов солей, разделенных на классы методом главных компонент (рис. 6). Наибольшей мощностью обладают переменные: плотность (ρ), объем кристаллической решетки (V_c), молекулярная масса кристаллогидрата соли (M_r), что согласуется с выводами по графику счетов (рис. 4). Модельная мощность показывает, насколько сильное влияние оказывает данная переменная на моделирование данного класса [17].

При изучении влияния факторов групп кристаллогидратов солей целесообразно рассмотреть, как данные факторы, ранжированные по значимости, влияют на наиболее важные критерии из рис. 1 [15].

На рис. 7 в качестве примера изображены зависимости энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и плотности аккумуляции S от объема кристаллической решетки V_c и плотности в твердой фазе ρ – наиболее значимых параметров для 1-й группы кристаллогидратов солей. Черными точками отдельно выделена 1-я группа кристаллогидратов солей. При исключении $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ видна прослеживаемая отрицательная корреляция: при увеличении параметра V_c энтальпия $\Delta H_{пл}$ и плотности аккумуляции тепла S снижаются. Аналогичное уменьшение данных параметров наблюдается при увеличении плотности твердой фазы ρ . В целом графические зависимости энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и плотности аккумуляции тепла S от одинаковых параметров идентичны, поэтому у других групп кристаллогидратов солей рассматривается лишь зависимость $\Delta H_{пл}$ из наиболее значимых факторов.

На рис. 8 видно, что плотность (ρ), параметр кристаллической решетки a , а также водность (n) и в меньшей степени энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$) являются наиболее значимыми переменными при формировании класса кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами, что согласуется с выводами по графику счетов (рис. 5).

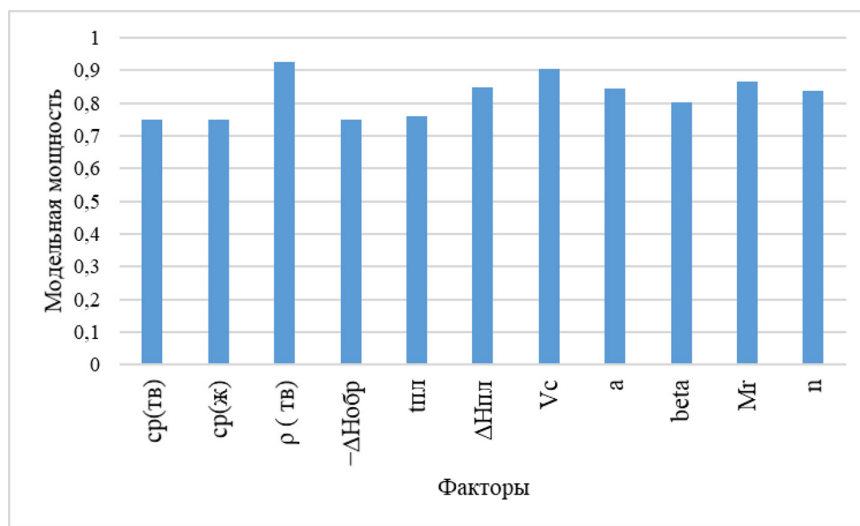


Рис. 6. Модельная мощность переменных для группы кристаллогидратов солей, образованных переходными металлами, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Fig. 6. The model power of variables for a group of salt hydrates formed by transition metals, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

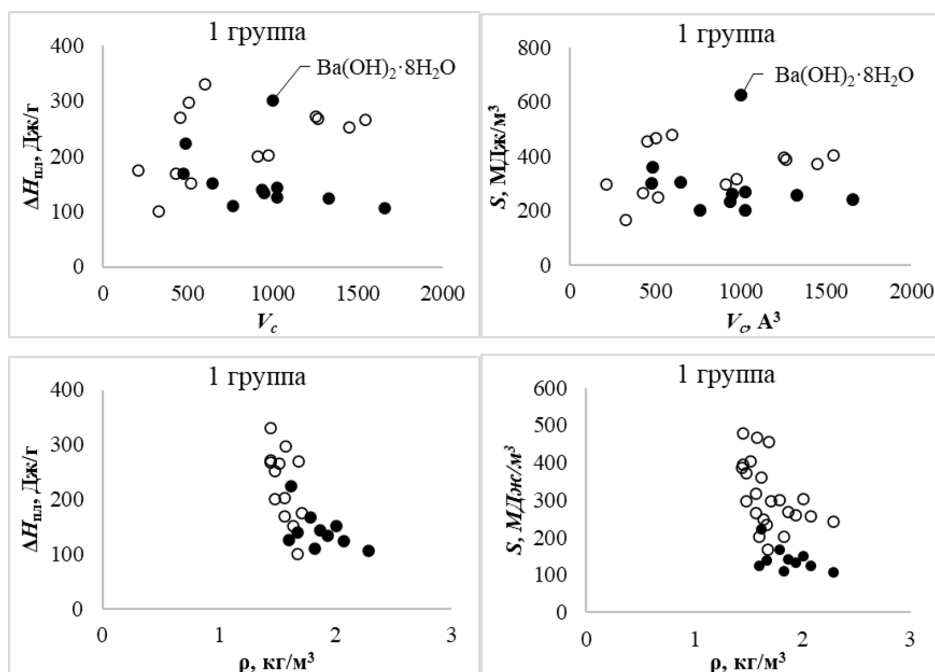


Рис. 7. Зависимости значимых критериев $\Delta H_{\text{пл}}$ и S от ρ и V_c первой группы кристаллогидратов солей, образованных переходными металлами, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Fig. 7. Dependences of the significant criteria of ΔH_m and S on ρ and V_c of the first group of salt hydrates formed by transition metals, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

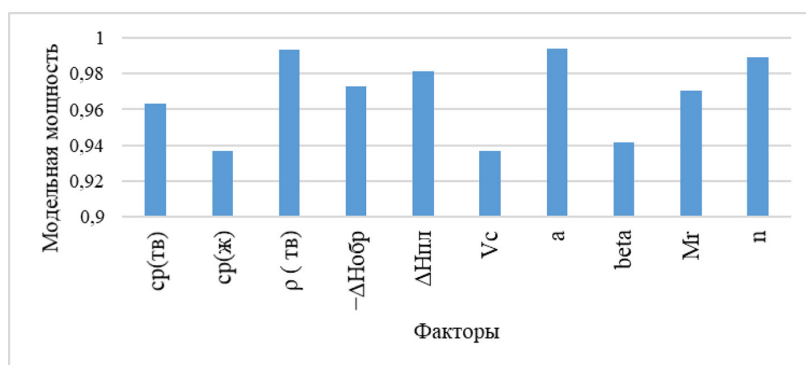


Рис. 8. Модельная мощность переменных для группы кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами

Fig. 8. The model power of variables for a group of salt hydrates formed by alkali metals

На рис. 9 в качестве примера представлена корреляция между энтальпией плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и водностью кристаллогидрата n . В целом прослеживается линейная положительная корреляция между $\Delta H_{\text{пл}}$ и факторами, имеющими на рис. 9 уровень мощности выше 0.94. При увеличении каждого из факторов увеличиваются параметры $\Delta H_{\text{пл}}$ и S .

При рассмотрении группы кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами только с меньшей водностью (рис. 10) видно, что удельная теплоемкость в твердой ($c_p(\text{тв})$)

и жидкой фазах ($c_p(\text{ж})$) и энтальпия образования ($-\Delta H_{\text{обр}}$) вносят наибольший вклад, но также имеют вес молекулярная масса кристаллогидрата соли (M_r) и катиона (M_r катиона). Данный вывод согласуется с графиком счетов (рис. 5).

Отследить явную корреляцию в 3-й и 4-й группах затруднительно, однако при совмещении данных групп получено, что зависимость $\Delta H_{\text{пл}}$ от $c_p(\text{тв})$ приобретает линейный характер, причем при увеличении $c_p(\text{тв})$ снижается $\Delta H_{\text{пл}}$. Данная тенденция характерна и для зависимости $S(c_p(\text{тв}))$.

Заключение

1. Таким образом, из 17 факторов для выбора кристаллогидратов солей при получении ФТАМ на их основе наиболее важными являются: удельная теплоемкость в твердой фазе, $c_p(\text{тв})$; удельная теплоемкость в жидкой фазе, $c_p(\text{ж})$; энтальпия плавления, $\Delta H_{\text{пл}}$; температура

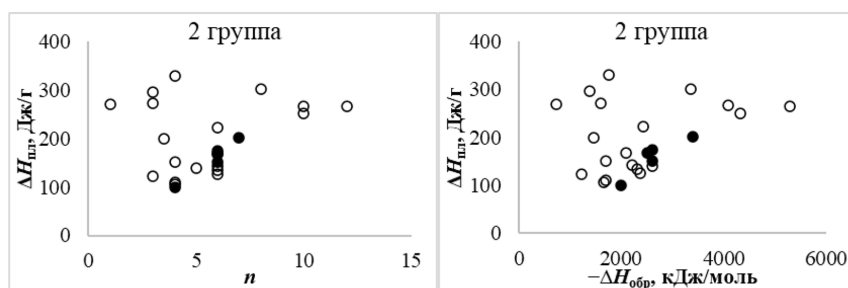


Рис. 9. Зависимости $\Delta H_m(n)$ и $\Delta H_m(-\Delta H_{\text{rev}})$ второй группы кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами

Fig. 9. Dependences of $\Delta H_m(n)$ and $\Delta H_m(-\Delta H_{\text{rev}})$ of the second group of salt hydrates formed by alkali metals

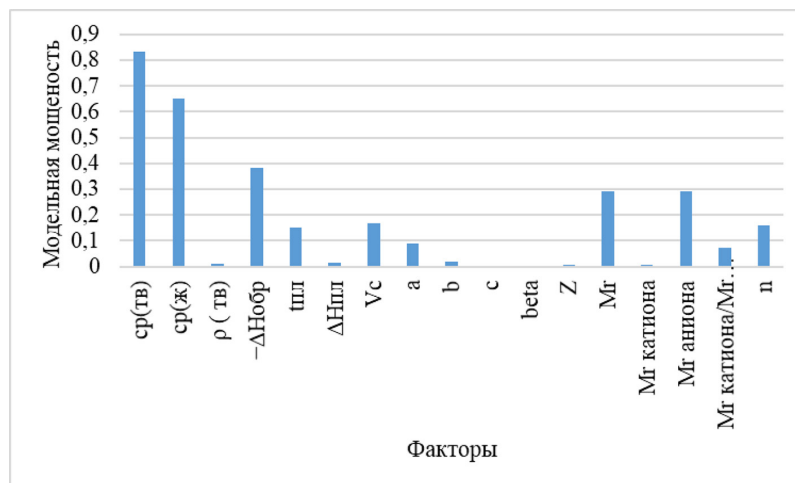


Рис. 10. Модельная мощность переменных для кристаллогидратов щелочных металлов с меньшей водностью

Fig. 10. The model Power of variables for alkali metal hydrates with lower water content

плавления, $t_{пл}$; объем кристаллической решетки, V_c ; параметр a ; угол β ; молекулярная масса кристаллогидрата M_r ; водность кристаллогидрата, n ; плотность кристаллогидрата, ρ .

2. По итогам работы по анализу значимости факторов на различные группы кристаллогидратов солей, объединенных общим признаком, получается, что формирование:

– 1-го класса кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами, в большей степени зависит от ρ , a , n (водности) и $\Delta H_{пл}$;

– 2-го класса кристаллогидратов солей, образованных переходными металлами, а также $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ зависит от ρ , V_c и M_r ;

– 3-го класса кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами с высокой водностью $n > 5$, зависит от $-\Delta H_{обр}$, a , c , β и n (водность).

– 4-го класса кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами (Na, K, Li) с водностью $n \leq 5$, зависит от $c_p(m\theta)$, $c_p(\theta)$, $\Delta H_{пл}$, M_r , M_r аниона.

3. Влияющие на каждый сформированный класс свойства имеют корреляцию с наиболее значимыми критериями: энтальпии плавления и плотности аккумулирования энергии S :

– в 1-й группе кристаллогидратов солей при увеличении параметров V_c и $\rho_{тв}$ снижаются $\Delta H_{пл}$ и S .

– во 2-й группе кристаллогидратов солей при увеличении всех факторов мощностью выше 0.94 увеличиваются и значения $\Delta H_{пл}$ и S .

– в совмещенной 3-й и 4-й группе кристаллогидратов солей, образованных щелочными металлами, при увеличении $\Delta H_{пл}$ и S уменьшается $c_p(m\theta)$

4. Исходя из изученных графиков в числе веществ, которые могут рассматриваться в качестве потенциальных ФТАМ, присутствуют кристаллогидраты неорганических солей. В качестве перспективных для синтеза ФТАМ выбраны кристаллогидраты солей: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидрат $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ нами далее не рассматривались по причине токсичности.

Список литературы/ References

[1] Быстров В.П. Теплоаккумуляторы с использованием фазового перехода. Вопросы экономики теплоэнергетических ресурсов в системах вентиляции и теплоснабжения. *Сборник научных трудов М., Изд-во ЦНИИЭПИО 1984. С. 75–90.* [Bystrov V.P. Heat accumulators using a phase transition. Issues of saving heat and energy resources in ventilation and heat supply systems. М., ЦНИИЭПИО 1984. P. 75–90 (In Russ.)]

[2] Ristic A., Furbo S., Moser C., Schranzhofer H., Lazaro A. Engineering and processing of PCMs, TCMs and sorption materials. *Energy Procedia 2016. Vol. 91, P. 207–217. doi:10.1016/j.egypro.2016.06.205*

[3] Александров В.Д. Использование теплоаккумулирующих материалов на основе кристаллогидратов солей натрия в транспортных средствах. *Вестник Донецкой академии автомобильного транспорта 2015. No 1. С. 34–41.* [Alexandrov V.D. The use of heat storage materials based on sodium salt crystallohydrates in vehicles. *Bulletin of the Donetsk Academy of Motor Transport 2015. № 1, P. 34–41* (In Russ.)]

[4] Xu H. et al. Selection of phase change material for thermal energy storage in solar air conditioning systems. *Energy Procedia 2017. Vol. 105, P. 4281–4288*

- [5] Амер А.Э., Рахмани К., Лебедев В.А. Выбор материалов с фазовым переходом с использованием метода анализа иерархий (МАИ). *Международный научно-исследовательский журнал* 2020. № 6–1(96), С. 35–48. [Amer A. E., Rakhmani K., Lebedev V. A. Selection of Phase Transition Materials Using the Analytic Hierarchy Process (AHP). *International Research Journal* 2020. No. 6–1(96), pp. 35–48 (In Russ.)]
- [6] Rathod M. K., Kanzaria H. V. A methodological concept for phase change material selection based on multiple criteria decision analysis with and without fuzzy environment. *Materials & Design* 2011. Vol. 32, № 6. P. 3578–3585.
- [7] Nchelatbe D. N., Haghighat F. Thermal energy storage with phase change material – A state-of-the-art review. *Sustainable Cities and Society* 2014. Vol. 10, P. 87–100. DOI:10.1016/j.scs.2013.05.007
- [8] Liu Y., Yang Y. Use of nano-alpha-Al₂O₃ to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material. *Solar Energy Mater* 2017. Vol. 160, P. 18–25. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.050
- [9] Honcova P., Sadovsk G., Pastvova J., Kostal P., Seidel J. Improvement of thermal energy accumulation by incorporation of carbon nanomaterial into magnesium chloride hexahydrate and magnesium nitrate hexahydrate. *Renewable Energy* 2021. Vol. 168, P. 1015–1026. doi:10.1016/j.renene.2020.12.115
- [10] Wu L., Li J., Wang H., Zhang Y., Feng S. Experimental investigation on mechanism of latent heat reduction of sodium acetate trihydrate phase change materials. *Materials* 2020. Vol. 13(3), P. 548. doi:10.3390/ma13030584
- [11] Моржухин А. М., Тестов Д. С., Моржухина С. В., Корокин В. Ж. Критерии выбора и теплофизические свойства низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов для систем хранения тепловой энергии (обзор). *Альтернативная энергетика и экология* 2019. Т. 27, С. 92–106. [Morzhuhin A. M., Testov D. S., Morzhukhina S. V., Korokin V. Z. Selection criteria and thermophysical properties of low-temperature heat storage materials for thermal energy storage systems (review). *ISJAE* 2019. Vol. 27, P. 92–106 (In Russ.)] <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.22–27.092–106>
- [12] Testov D. S., Morzhukhina S. V., Morzhukhin A. M. Energy storage system at NPP based on cryogenic hydrogen tank and a thermal storage functioning on phase change materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 2025. Vol. 97, P. 1507–1525. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.467.
- [13] Патент 2020621948 РФ. Моржухина С. В., Моржухин А. М., Тестов Д. С. База данных свойств теплоаккумулирующих материалов для систем отопления и горячего водоснабжения (БД ТАМ). Опубл. 19.10.2020. [Patent 2020621948 RU. Morzhukhina S. V., Morzhukhin A. M., Testov D. S. Database of properties of heat storage materials for heating and hot water supply systems (HSM database). Publ. Date 19.10.2020 (In Russ.)]
- [14] Патент 2023624918 РФ. Гашимова В. Р., Тестов Д. С., Крюкова-Селивестова А. В. База данных достоверных физико-химических свойств неорганических кристаллогидратов. Опубл. 22.12.2023 [Patent 2023624918 RU. Gashimova V. R., Testov D. S., Kryukova-Selivestova A. V. Database of reliable physico-chemical properties of inorganic crystallohydrates. Publ. Date 22.12.2023 (In Russ.)]
- [15] Morzhukhin A. M., Testov D. S., Morzhukina S. V. Selection Principles and Investigation of Substances for Synthesis of Composite Medium-Temperature Phase Change Materials for Space Heating and Domestic Hot Water. Trans Tech Publications Ltd 2020. Vol. 989, P. 165–171. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.989.165

- [16] Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемомерика. Л.: Химия, 1989. 135 с.
[M. Sharaf, D. Illman, B. Kowalski. Chemometrics. L.: Chimiya. 1989. 135 p. (In Russ.)]
- [17] Эсбенсен К. Анализ многомерных данных: Избранные главы. К.: ICP RAS, 2005. 158 с.
[Esbensen K.H Multivariate data Analysis – In Practice. Kazan: 158 p. (In Russ.)]

EDN: GVEHXJ

УДК 541.138:546.742:66.087.2:546.11–123

Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Nickel(II) Complexes for Electrocatalytic Proton Reduction

Dmitry V. Zimonin^{*a, b}, Sergey A. Voronov^{a, b},
Nikolay D. Kuzin^a, Ivan A. Ostapenko^a,
Anna A. Guzei^{a, b}, Victor V. Verpekin^a,
Oleg S. Chudin^a and Galina V. Burmakina^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 24.10.2025, received in revised form 03.02.2026, accepted 13.02.2026

Abstract. Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl nickel(II) complexes ($\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}}\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}, \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3, \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$]) were studied as potential catalysts of electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) on a glassy carbon electrode in acetonitrile in the presence of proton donor HBF_4 using cyclic voltammetry. It is shown that all the complexes can act as precatalysts for HER. A mechanism for HER involving these complexes is proposed.

Keywords: electrocatalysis, nickel, pincer ligands, glassy carbon electrode, acetonitrile, proton reduction.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2026–0009 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Zimonin D. V., Voronov S. A., Kuzin N. D., Ostapenko I. A., Guzei A. A., Verpekin V. V., Chudin O. S., Burmakina G. V. Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Nickel(II) Complexes for Electrocatalytic Proton Reduction. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 64–73. EDN: GVEHXJ



Пинцерные 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильные комплексы никеля(II) в электрокаталитических реакциях восстановления протонов

Д. В. Зимонин^{а, б}, С. А. Воронов^{а, б},
Н. Д. Кузин^а, И. А. Остапенко^а, А. А. Гузей^{а, б},
В. В. Верпекин^а, О. С. Чудин^а, Г. В. Бурмакина^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Пинцерные 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильные комплексы никеля(II) ($(\text{PhPOCOPh})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}, \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3, \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$]) изучены как потенциальные катализаторы в реакциях электрохимического восстановления протонов (ЭВП) до водорода на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле с добавлением донора протонов HBF_4 методом циклической вольтамперометрии. Показано, что предкатализаторами реакций ЭВП могут выступать все изученные комплексы. Предложен механизм ЭВП с их участием.

Ключевые слова: электрокатализ, никель, пинцерные лиганды, стеклоуглеродный электрод, ацетонитрил, восстановление протонов.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2026–0009).

Цитирование: Зимонин Д. В., Воронов С. А., Кузин Н. Д., Остапенко И. А., Гузей А. А., Верпекин В. В., Чудин О. С., Бурмакина Г. В.. Пинцерные 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильные комплексы никеля(II) в электрокаталитических реакциях восстановления протонов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 64–73. EDN: GVENXJ

Введение

Глобальное потепление и истощение запасов углеводородного сырья стимулируют поиск экологически чистых и возобновляемых источников энергии, среди которых перспективным является водород [1–3]. Однако традиционный метод его производства из природного газа не позволяет снизить зависимость от ископаемых ресурсов и уменьшить выбросы парниковых газов в атмосферу [4, 5]. Альтернативным все чаще рассматривается процесс получения водорода с нулевым углеродным следом при электролизе воды, ключевой стадией которого является восстановление протонов до водорода. Для понимания механизма этой стадии и поиска эффективного катализатора необходимо исследовать модельные реакции электрохимического восстановления протонов (ЭВП) до водорода, оптимальной средой для изучения которой являются апротонные растворители с добавлением донора протонов [6, 7]. Наиболее эффективными катодными ма-

териалами при ЭВП являются редкие и дорогие металлы платиновой группы, которые проявляют наибольшую каталитическую активность [8]. Поиск доступных катализаторов на основе неблагородных металлов и их изучение в ЭВП является в настоящее время актуальной задачей. Исследования проводятся как в области гетерогенного, так и гомогенного катализа. Показано, что использование гомогенных катализаторов, подобных металлоферментам [9], в электровосстановлении протонов более перспективно по сравнению с уже имеющимися гетерогенными катализаторами [10], поскольку они обладают рядом преимуществ, таких как высокие скорости образования водорода, высокая селективность и низкая чувствительность к «отравлению». Однако недостатком гомогенных катализаторов является их низкая стабильность [10]. Принцип работы большинства предложенных в настоящее время катализаторов основан на образовании в каталитическом цикле ЭВП неустойчивых анионных или радикальных гидридов со связью металл-водород, что требует наличия вакансий в координационной сфере атома металла исходных комплексов и негативно сказывается на стабильности этих систем, приводящих к их низкой каталитической активности. В то же время именно присутствие гидридных соединений приводит к снижению перенапряжения при восстановлении протонов и увеличению эффективности реакции выделения водорода. В связи с этим особый интерес в гомогенном катализе ЭВП представляют пинцерные комплексы переходных металлов [11]. Наличие пинцерного лиганда, благодаря его особой тридентантной координации с атомом металла, увеличивает термодинамическую устойчивость и стерическую жесткость металлокомплексных систем [12], а также позволяет стабилизировать необычные и неустойчивые степени окисления металлического центра при образовании хелатных металлоциклов [13].

Исследованию комплексов переходных металлов с различными пинцерными лигандами: Ni(II) с PCP [14], PECPE [E = O, O; S, S; O, S] [14, 15], PNP [16], PN³P [17]; Co(II) с XNS [X = O, N, S] [18], NNN [19]; Fe(II) с NNN [20]; Cu(II) с NNN [21, 22], XNY [X = O, S; Y = N, S] [23]; Pd(II) с ONN [24], XNS [X = N, S] [25], в электрокаталитических реакциях восстановления протонов до водорода в органических средах посвящено достаточно много работ, в том числе обзор [11]. Показано, что редокс-свойства и каталитическая активность этих комплексов в ЭВП существенно зависит как от природы пинцерного, так и терминального лигандов. Предложено несколько различных механизмов ЭВП [11, 14–25]. Принцип действия в процессах ЭВП всех изученных комплексов заключается в образовании интермедиата со связью металл-водород и его последующей трансформации, приводящей к выделению водорода. Несмотря на исследование множества комплексов переходных металлов с пинцерными лигандами в электрокаталитических реакциях восстановления протонов в различных средах [11, 14–25], изучено лишь несколько пинцерных POCOP комплексов никеля(II) с терминальными лигандами (^RPOCOP^R) NiX (R = Ph: X = Cl [14]; R = i-Pr: X = Cl, SC₆H₄CH₃ [15]) как электрокатализаторов реакции ЭВП в ацетонитриле. Для (^{i-Pr}POCOP^{i-Pr})NiCl предложен механизм ЭВП. Показано, что процесс ЭВП с участием этого комплекса в ацетонитриле в присутствии сильных кислот протекает через начальное кислотнo-опосредованное элиминирование терминального хлоридного лиганда и образование ацетонитрильного комплекса никеля(II) [(^{i-Pr}POCOP^{i-Pr})Ni(NCMe)]⁺, который катализирует электрохимическое восстановление протонов до водорода.

Целью настоящей работы являлось электрохимическое изучение пинцерных 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильных комплексов никеля(II) с терминальными иодидным,

ацетатным и трифторацетатным лигандами ($^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}}\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}, \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3, \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$] в качестве потенциальных катализаторов реакций ЭВП в ацетонитриле с добавлением донора протонов.

Экспериментальная часть

Комплекс ($^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}}\text{NiI}$) (**1**) синтезирован по реакции $\text{Ni}(\text{NCMe})_3\text{I}_2$ [$\text{Me} = \text{CH}_3$] с 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензолом [26, 27]. Комплексы ($^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}}\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3, \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$] получены взаимодействием **1** с ацетатом или трифторацетатом серебра соответственно [26].

Электрохимические измерения свежеприготовленных растворов комплексов в ацетонитриле (MeCN , осч) проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фоновых электролитов использовали 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат (Et_4NBF_4 [$\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$], Sigma Aldrich). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочего электрода использовали стационарный стеклоуглеродный (СУ) ($d = 4$ мм) электрод, в тефлоновом корпусе ($d = 10$ мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN , соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. В качестве донора протонов применяли раствор комплекса тетрафторборной кислоты с диэтиловым эфиром ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}^1$, Sigma Aldrich) в ацетонитриле, который часто используется в органических растворителях с фоновым электролитом, содержащим анион $[\text{BF}_4]^-$.

Обсуждение результатов

В работе [28] нами изучены редокс-превращения комплексов ($^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}}\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}$ (**1**), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (**2**), $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**3**)] методами циклической вольтамперометрии на платиновом и СУ электродах, полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.) в ацетонитриле. Установлено, что электрохимическое поведение комплексов существенно зависит от природы терминального лиганда X и материала рабочего электрода. Комплекс **1** окисляется в две, **2–3** – в одну одноэлектронную стадию с образованием соединений никеля(IV) и никеля(III) соответственно. Восстановление комплекса **1** протекает по ECSE, **2–3** – EECSE механизму (E – электрохимическая, C – химическая стадия). На р.к.э. при значительно отрицательных потенциалах комплексы восстанавливаются до металлического никеля. Поэтому для дальнейших исследований комплексов **1–3** в качестве рабочего электрода, обеспечивающего широкий диапазон измерения потенциалов до стадии образования металлического никеля, выбран СУ электрод. Для изучения возможности комплексов никеля(II) **1–3** катализировать электрохимическое восстановление протонов исследованы их редокс-свойства на СУ электроде в ацетонитриле с добавлением донора протонов HBF_4 ($E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.11$ В², $\text{pK}_a = 2.3$ в MeCN [29, 30]). На рис. 1 в качестве примера приведены индивидуальные ЦВА комплекса **3** (рис. 1а), HBF_4 (рис. 1б) и их смеси (рис. 1в, г).

¹ Далее HBF_4

² $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ рассчитано при 298 К отн. $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN

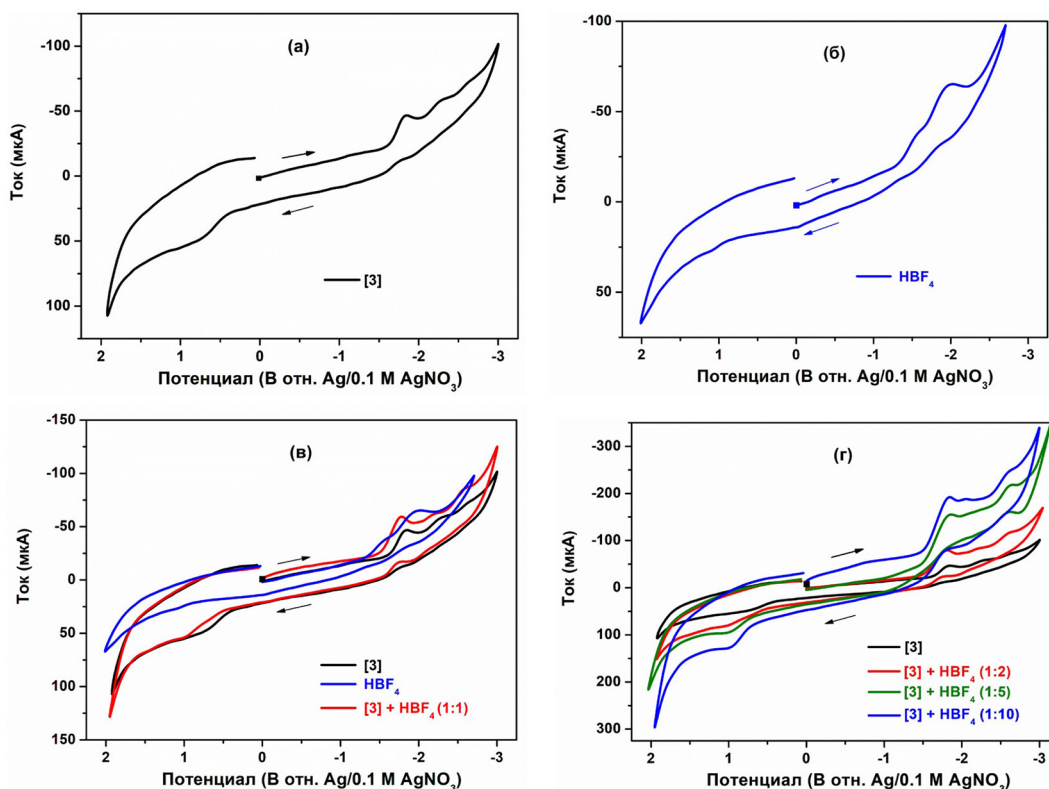


Рис. 1. ЦВА (а) – $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}}\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3))$ (**3**), (б) – HBF_4 , (в) – **3**/ HBF_4 (1:1), (г) – **3**/ xHBF_4 (CY, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , C = 2 mM, ν = 25 мВ/с)

Fig. 1. CVs of (a) – $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}}\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3))$ (**3**), (б) – HBF_4 , (в) – **3**/ HBF_4 (1:1), (г) – **3**/ xHBF_4 (GC, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , C = 2 mM, scan rate 25 mVs⁻¹)

Как видно из рис. 1б, восстановление HBF_4 на СУ электроде в ацетонитриле протекает в две стадии, что согласуется с известным механизмом электрохимического восстановления протонов до водорода [7, 31, 32]. В работах [14, 15] для родственных комплексов установлено, что в присутствии сильных кислот происходит элиминирование терминального лиганда с образованием катионного ацетонитрильного комплекса никеля(II). Таким образом, можно предположить, что добавление сильной кислоты HBF_4 к комплексам **1–3** также может приводить к элиминированию терминального лиганда X. Действительно, при добавлении одного эквивалента HBF_4 к **1–3** наблюдается смещение значений потенциалов их восстановления и окисления в анодную область (рис. 1в), что может свидетельствовать об образовании $[(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCMe}))^+]$, который восстанавливается легче, но окисляется труднее, чем исходные. При дальнейшем добавлении HBF_4 к комплексам **1–3** увеличивается высота волны восстановления этого комплекса (рис. 1г). Следовательно, образующийся в кислых средах ацетонитрильный комплекс никеля(II) способен катализировать ЭВП. Для подтверждения его образования изучено электрохимическое поведение **1–3** в присутствии AgNO_3 и HBF_4 при различных соотношениях. На рис. 2 в качестве примера приведены циклические вольтамперограммы комплекса **1**.

Как видно из рис. 2 добавление одного эквивалента AgNO_3 к комплексу **1** приводит к смещению волн восстановления и окисления **1** (рис. 2а, черная линия) в анодную область по-

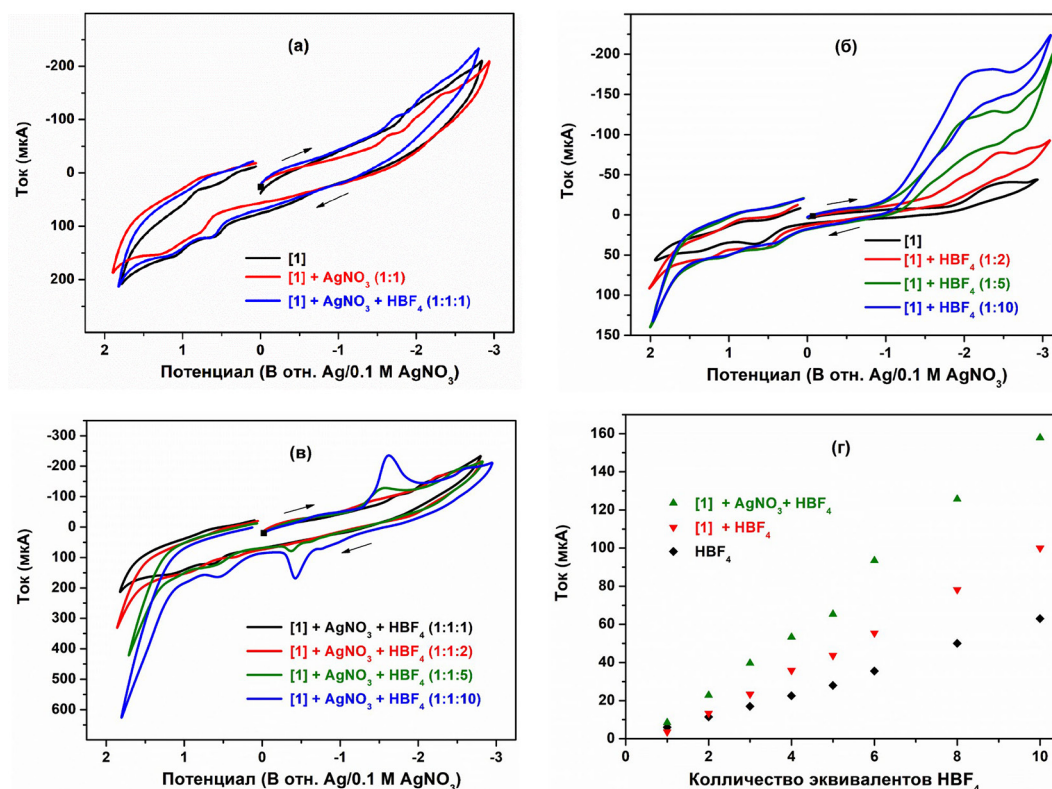
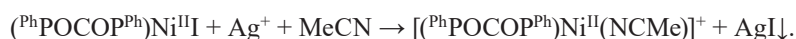


Рис. 2. ЦВА (а) – $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiI}$ (**1**), $1/\text{AgNO}_3$ (1:1), $1/\text{AgNO}_3/\text{HBF}_4$ (1:1:1), (б) – $1/\text{xHBF}_4$, (в) – $1/\text{AgNO}_3/\text{xHBF}_4$; (г) – зависимость высоты второй волны восстановления протонов от количества эквивалентов HBF_4 (СУ, $\text{MeCN}/\text{C}_6\text{H}_6$ (4:1)*, 0.1 М Et_4NBF_4 , $\text{C} = 2$ мМ, $\nu = 25$ мВ/с)

Fig. 2. CVs of (а) – $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiI}$ (**1**), $1/\text{AgNO}_3$ (1:1), $1/\text{AgNO}_3/\text{HBF}_4$ (1:1:1), (б) – $1/\text{xHBF}_4$, (в) – $1/\text{AgNO}_3/\text{xHBF}_4$; (г) – dependence of height of the proton reduction second wave on the number of equivalents of HBF_4 (GC, $\text{MeCN}/\text{C}_6\text{H}_6$ (4:1), 0.1 М Et_4NBF_4 , $\text{C} = 2$ мМ, scan rate 25 mVs $^{-1}$)

тенциалов (рис. 2а, красная линия), что свидетельствует о восстановлении катионного комплекса никеля(II) $[(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}(\text{NCMe})]^+$, который образуется в результате элиминирования галогенид-аниона при взаимодействии **1** с AgNO_3 :³



Добавление нитрата серебра к смеси комплекса **1** и HBF_4 приводит к значительному увеличению высоты волны восстановления комплекса (рис. 2г, зеленые треугольники) по сравнению со смесью комплекса **1** и HBF_4 без AgNO_3 (рис. 2г, красные треугольники). При увеличении концентрации HBF_4 на ЦВА (рис. 2в, зеленая и синяя линии) появляется обратная волна окисления Ag вследствие его накопления на электродной поверхности, что связано с возможным частичным растворением осадка AgI и восстановлением Ag^+ в присутствии избытка HBF_4 . Аналогичное поведение наблюдается для комплексов **2** и **3**.

* Низкая растворимость комплексов **1**, **2** в ацетонитриле обусловила необходимость добавления бензола для их полного растворения. Ранее установлено, что бензол не оказывает влияния на электрохимические характеристики комплексов.

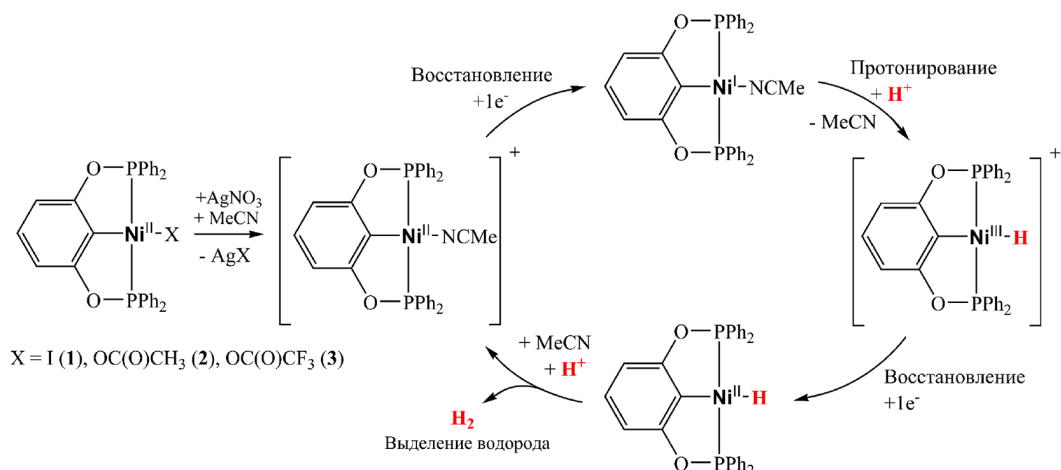


Рис. 3. Механизм электрокаталитического восстановления протонов комплексами 1–3

Fig. 3. Mechanism for electrocatalytic proton reduction with complexes 1–3

Следовательно, добавление HBF_4 к комплексам 1–3 приводит к элиминированию терминального лиганда X с образованием катионного ацетонитрильного комплекса никеля(II) $[(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCMe})]^+$, который восстанавливается легче по сравнению с исходными. При этом ацетонитрильный лиганд является лабильным [33] и может легко замещаться на протон с образованием гидридного комплекса никеля со связью металл-водород, что важно для процесса электрокаталитического восстановления протонов до молекулярного водорода. Методом Эванса [29] рассчитано перенапряжение водорода (η) в присутствии комплексов 1–3 при добавлении десяти эквивалентов HBF_4 . Значения η увеличиваются в следующем ряду комплексов: 1 (1.46 В) < 2 (1.52 В) < 3 (1.65 В). Поскольку в кислой среде образуется один и тот же ацетонитрильный комплекс, вероятно, такая зависимость связана со способностью терминальных лигандов X к элиминированию в кислых средах, обусловленная их электродонорными свойствами [28]. Добавление AgNO_3 приводит к снижению η для всех комплексов до постоянного значения 1.38 В, независимо от природы терминального лиганда X.

Таким образом, каталитически активным комплексом электрохимического восстановления протонов до водорода является $[(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCMe})]^+$. Предложена схема реакций ЭВП с участием комплексов 1–3 (рис. 3).

Образование катионного ацетонитрильного комплекса никеля(II), являющегося катализатором ЭВП, происходит или в результате электрохимического восстановления комплексов 1–3, или при добавлении HBF_4 и/или AgNO_3 , обычное растворение 1–3 в ацетонитриле не приводит к элиминированию терминального лиганда X.

Заключение

Методом циклической вольтамперометрии изучены редокс-превращения пинцрных 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильных комплексов никеля(II) с терминальными иодидным, ацетатным и трифторацетатным лигандами $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [X = I (1), OC(O)CH₃ (2), OC(O)CF₃ (3)] на СУ электроде в ацетонитриле с добавлением донора протонов HBF_4 . Показано, что все

изученные комплексы **1–3** могут выступать как предкатализаторы реакций электрохимического восстановления протонов (ЭВП) до водорода. Предложен механизм ЭВП с их участием. Показано, что каталитически активным в реакциях ЭВП является катионный ацетонитрильный комплекс никеля(II) $[(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCMe})]^+$, который образуется в результате элиминирования терминального лиганда X от **1–3** в присутствии сильной кислоты (HBF_4). Лабильный ацетонитрильный лиганд может легко замещаться на протон с образованием комплекса со связью металл-водород, дальнейшее восстановление и протонирование которого приводит к отщеплению молекулярного водорода с обратным образованием исходного ацетонитрильного комплекса $[(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCMe})]^+$.

Список литературы / References

- [1] Yosef S. Hydrogen as a clean and sustainable energy for green future. *Sustainable Technologies for Green Economy* 2021. 1(1). 1–6.
- [2] Dawood F., Anda M., Shafiallah G.M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020. 45(7). 3847–3869.
- [3] Abe J. O., Popaala A. P. I., Ajenifuja E., Papoola O. M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019. 44(29). 15072–15086.
- [4] Rosenow J., Lowes R. Will blue hydrogen lock us into fossil fuels forever? *One Earth* 2021. 4(11). 1527–1529.
- [5] Johnson N., Liebreich M., Kammen D. M., Ekins P., McKenna R., Staffell L. Realistic roles for hydrogen in the future energy transition. *Nature Reviews Clean Technology* 2025. 1(5). 351–371.
- [6] Burmakina G. V., Zimonin D. V., Kenova T. A., Verpekin V. V., Sychev V. V., Zos'ko N. A., Taran O. P. Effect of cathode material on electrochemical reduction of levulinic acid to γ -valerolactone and valeric acid in aqueous and organic media. *CRGSC* 2023. 7(3–4). 100379.
- [7] Burmakina G. V., Zimonin D. V., Verpekin V. V., Sychev V. V., Rubaylo A. I. A comparative study of electrochemical reduction of levulinic acid on various electrodes in organic solvents. *ChemPhysChem* 2024. 25(18). e202300900.
- [8] Diyali S., Dieali N., Biswas B. Coordination-driven electrocatalysts as an evolving wave of enthusiasm for sustainable hydrogen production. *Coord. Chem. Rev.* 2024. 500(5658). 215496.
- [9] Zhang B, Sun L. Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *ChemSocRev* 2019. 48(7). 2216–2264.
- [10] Corredor J., Rivero M. J., Rangel C. M., Gloaguen F., Oetiz I. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production. *Society of Chemical Technology and Biotechnology* 2019. 94(10). 3049–3063.
- [11] Lawrence M. A. W., Thompson C., Lorraine S. C. Pincer complexes in photo- and electrocatalytic hydrogen evolution (HER) and carbon dioxide reduction reactions (CO_2RR). *Inorg. Chim. Acta* 2024. 560. 121829.
- [12] van Koten G. Tuning the reactivity of metals held in a rigid ligand environment. *Pure Appl. Chem* 1989. 61(10). 1681–1694.
- [13] Yam V. W.-W. Molecular design of transition metal alkynyl complexes as building blocks for luminescent metal-based materials: structural and photophysical aspects. *Acc. Chem. Res.* 2002. 35(7). 555–563.

- [14] Luca O.R., Blakemore D., Konezny S.J., Praetorius J.M., Schmeier T.J., Hunsinger G.B., Batista V.S., Brudvig G.W., Hazari N. Organometallic Ni pincer complexes for the electrocatalytic production of hydrogen. *Inorg. Chem.* 2012. 51(16). 8704–8709.
- [15] Kaur-Ghumaan S., Hasche P., Spannenberg A., Beweries T. Nickel(II) PE¹CE²P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction. *Dalton Trans.* 2019. 48(43). 16322–16329.
- [16] Gafurov Z. V., Ikhaliv I. K., Kagilev A. A., Kuchkaev A. M., Sakhapov I. F., Kantyukov A. O., Litvinov I. A., Gutsul E. I., Kulikova V. A., Kirkina V. A., Shubina E. S., Belkova N. V., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. Electrocatalytic proton reduction by nickel(II) diarylamido/bis(phosphine) PNP ionic pincer complex. *Inorg. Chim. Acta* 2025. 578. 122522.
- [17] Chatterjee S., Dutta I., Dereli B., Chakraborty P., Peramaiah K., Gupta N., Cavallo L., Huang K.-W. Electrocatalytic hydrogen generation by Ni-PN³P pincer complexes: role of phosphorus substituents in tuning the reactivity. *Chemistry – An Asian Journal* 2024. 19(23). e202400690.
- [18] Thompson C.M., Tonsel-White E.A., Holder A.A., Lawrence M.A.W. Co(II) pincer complexes bearing functionalized pyridyl benzothiazoles/(thio)amides. κ^3 -SNS versus XNS (where X = N or O) pincer complexes for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in acetonitrile. *Inorg. Chim. Acta* 2025. 588. 122877.
- [19] Aroua S., Todorova T.K., Mougél V., Hommes P., Reissig H.-U., Fontecave M. New cobalt-bisterpyridyl catalysts for hydrogen evolution reaction. *ChemCatChem* 2017. 9(12). 2099–2105.
- [20] Song S., Lee J. Choi J.-H., Seo J. Electrochemical behaviors of a pincer-type NNN-Fe complex and catalytic H₂ evolution activity. *Chemical Communications* 2021. 57(61). 7497–7500.
- [21] Rai S., Akhter S.S., Padhi S.K. Electrocatalytic hydrogen evolution by molecular Cu(II) catalysts. *Polyhedron* 2021. 208. 115425.
- [22] Rai S., Padhi S.K. Effectual electrocatalytic proton and water reduction by Cu^{II} terpyridine scaffolds. *Electrochim. Acta* 2020. 364. 137277.
- [23] Thompson C.M., Tonsel-White E.A., Holder A.A., McMillen C.D., Lawrence M.A.W. Electrocatalytic hydrogen evolution with copper(II) pincer complexes bearing functionalized pyridyl benzothiazoles and carbo(thio)amides of a κ^3 -SNS, ONS, SNN or ONN coordination mode. *Electrochim. Acta* 2025. 528. 146288.
- [24] Bakir M., Lawrence M.A.W., Nelson P., Yamin M.B. Catalytic C–C cross-coupling and hydrogen evolution by two Pd(II)-complexes of di-2-pyridyl ketone benzoyl hydrazones. *J. Coord. Chem.* 2019. 72(13). 1–18.
- [25] Lawrence M.A.W., Mulder W.H. SNS versus SNN pincer ligands: electrochemical studies and their palladium(II) complexes as electro-catalyst for proton reduction. *ChemistrySelect* 2018. 3(28). 8387–8394.
- [26] Salah A.B., Zargarian D. The impact of P-substituents on the structures, spectroscopic properties, and reactivities of POCOP-type pincer complexes of nickel(II). *Dalton Trans.* 2011. 40(35). 8977–8985.
- [27] Pandarus V., Zargarian D. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of nickel. *Organometallics* 2007. 26. 4321–4334.
- [28] Zimonin D. V., Ostapenko I. A., Kuzin N. D., Voronov S. A., Verpekin V. V., Chudin O. S., Burmakina G. V. Electrochemical Transformations of Nickel(II) Complexes with Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2025. 18(3). 466–475.

[29] Felton G.A.N., Mebi C.A., Petro B.J., Vannucci A.K., Evans D.H., Glass R.S., Lichtenberger D.L. Review of electrochemical studies of complexes containing the Fe_2S_2 core characteristic of [FeFe]-hydrogenases including catalysis by these complexes of the reduction of acids to form dihydrogen. *J. Organometal. Chem.* 2009. 694(17). 2681–2699.

[30] Izutzu K. *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1990. 184 p.

[31] Bessarabov D., Millet P. *PEM Water Electrolysis*. Amsterdam: Elsevier Science, 2018. 104 p.

[32] Millet P., Ngameni R. Non-harmonic electro-chemical and pneumato-chemical impedance spectroscopies for analyzing the hydriding kinetics of palladium. *Electrochim. Acta* 2011. 56(23). 7907–7915.

[33] Slone C.S., Weinberger D.A., Mirkin C.A. The transition metal coordination chemistry of hemilabile ligands. *Prog. Inorg. Chem.* 1999. 48. 233–350.

EDN: QRGJXH

УДК 541.128.1; 547.211; 546.723–31

Influence of Structural Characteristics of α -Fe₂O₃ on the Catalytic Properties in Methane Oxidative Conversion

Nadezhda P. Kirik*, Evgenii V. Rabchevskii,
Vladimir V. Yumashev, Leonid A. Solovyov,
Nina N. Shishkina and Alexander G. Anshits

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center
“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.04.2025, received in revised form 02.02.2026, accepted 06.02.2026

Abstract. The effect of structural characteristics of single-phase hematite samples with the α -Fe₂O₃ structure on the catalytic properties in the methane oxidative conversion (oxidizer O₂) at 750 °C was studied. Catalysts with different structural parameters were obtained by calcination of iron (III) oxide at temperatures of 800, 900, 1000, and 1100 °C. It is shown that the catalytic characteristics of the α -Fe₂O₃ samples differ significantly. An increase in the calcination temperature of the catalysts in the range of 800–1100 °C leads to a significant ~ 30-fold decrease in the specific rate of methane conversion. Calcined catalysts also exhibit different selectivity in the formation of products, CO₂, CO and C₂H₆. Calcination at 800–900 °C leads to the formation of deep oxidation catalysts, with a CO₂ selectivity of about 93–96 %. The CO selectivity and C₂H₆ selectivity increase with increasing calcination temperature and amounts of 14 and 55 %, respectively, on a catalyst calcined at 1100 °C. The observed catalytic patterns are due to structural changes with an increase in the calcination temperature of α -Fe₂O₃, which are manifested in a decrease in the volume defect of the samples, a decrease in the degree of defect in the crystal lattice of the oxide, in the formation of Fe²⁺ ions on the surface and in an increase, respectively, the binding energy of the lattice oxygen.

Keywords: α -Fe₂O₃, heat treatment, methane oxidative conversion.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2026-0011 for Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: kiriknp@icct.ru

Academy of Sciences. The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS was used in the work.

Citation: Kirik N. P., Rabchevskii E. V., Yumashev V. V., Solovyov L. A., Shishkina N. N., Anshits A. G. Influence of Structural Characteristics of α -Fe₂O₃ on the Catalytic Properties in Methane Oxidative Conversion. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 74–83. EDN: QRGJXH



Влияние структурных характеристик α -Fe₂O₃ на каталитические свойства в процессе окислительного превращения метана

Н. П. Кирик, Е. В. Рабчевский, В. В. Юмашев,
Л. А. Соловьев, Н. Н. Шишкина, А. Г. Аншиц
*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследовано влияние структурных характеристик однофазных образцов гематита со структурой α -Fe₂O₃ на каталитические свойства в окислительном (окислитель O₂) превращении метана при 750 °С. Катализаторы с разными структурными параметрами получали прокаливанием оксида железа (III) при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С. Установлено, что каталитические свойства полученных образцов α -Fe₂O₃ существенно различаются. Повышение температуры прокаливания катализаторов в интервале 800–1100 °С приводит к значительному, ~ в 30 раз, снижению удельной скорости превращения метана. Катализаторы также проявляют разную селективность в образовании продуктов CO₂, CO и C₂H₆. Прокаливание при 800–900 °С приводит к формированию катализаторов глубокого окисления, селективность по CO₂ составляет 93–96 %. Повышение температуры прокаливания приводит к росту селективности катализаторов по CO и C₂H₆, значения которых на прокаленном при 1100 °С образце составляют 14 и 55 % соответственно. Наблюдаемые каталитические закономерности обусловлены структурными изменениями в α -Fe₂O₃, которые происходят с повышением температуры прокаливания и проявляются в снижении объемной дефектности образцов, в снижении степени дефектности кристаллической решетки оксида, в образовании на поверхности низковалентных ионов Fe²⁺, что приводит к увеличению энергии связи решеточного кислорода.

Ключевые слова: α -Fe₂O₃, термообработка, окислительное превращение метана.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2026–0011). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Кирик Н. П., Рабчевский Е. В., Юмашев В. В., Соловьев Л. А., Шишкина Н. Н., Аншиц А. Г. Влияние структурных характеристик α -Fe₂O₃ на каталитические свойства в процессе окислительного превращения метана. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 74–83. EDN: QRGJKN

Введение

Оксиды железа со структурой гематита и содержащие гематит оксидные системы, наряду с исследованием их в качестве катализаторов глубокого окисления (CO, низшие углеводороды) в проточных условиях, в настоящее время интенсивно изучаются как материалы-носители кислорода (oxygen carriers) для высокотемпературных окислительных циклических (Chemical Looping, CL) процессов [1–3]. По сравнению с другими оксидными материалами системы на основе гематита имеют ряд преимуществ, основными из которых являются высокая емкость по кислороду, высокотемпературная структурная устойчивость, низкая стоимость, удовлетворительная реакционная способность и возможность ее модифицирования, а также прочностные характеристики, высокая температура плавления, ресурсная доступность, природная совместимость.

В химических циклических процессах решеточный кислород oxygen carriers при низком парциальном давлении O₂ взаимодействует с молекулами углеводородного сырья (восстановительная ступень), при этом oxygen carrier восстанавливается, стадия его регенерации проходит в другом реакторе в потоке воздуха/O₂, H₂O (окислительная ступень). Циклические процессы рассматриваются как более эффективные и экономически более приемлемые. В циклическом процессе сжигания (Chemical looping combustion, CLC) топлива (газообразное, жидкое, твердое) производится энергия и образуется концентрированный CO₂, который далее без выброса в атмосферу эффективно улавливается. Показана принципиальная возможность осуществления циклических процессов парциального окисления низших алканов с получением химических продуктов: CO+H₂ в парциальном окислении метана/природного газа (Chemical Looping Partial Oxidation, CLPOx), водорода при использовании воды в качестве окислителя (Chemical Looping Hydrogen Generation, CLHG) и др. [4, 5]. Критериями выбора оксидных систем для использования в качестве потенциальных носителей кислорода в циклических процессах превращения сырья являются окислительно-восстановительные свойства, величина емкости по кислороду, значение парциального давления кислорода в условиях процесса, каталитические характеристики, установленные для процесса в проточном режиме.

Температура синтеза оксидных катализаторов является важным фактором, который влияет на структурные характеристики фазы, окислительно-восстановительные и каталитические свойства. Ранее нами было установлено значительное различие в реакционной способности решеточного кислорода в окислении H₂ образцов гематита со структурой α -Fe₂O₃, которые после прокаливания при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °C отличались по морфологическим, структурным и микроструктурным характеристикам [6, 7]. В настоящей работе исследовано влияние структурных характеристик высокотемпературных образцов α -Fe₂O₃ на каталитические свойства в процессе окислительного превращения метана.

Экспериментальная часть

Получение катализаторов

Катализаторы получали из порошкообразного реактива Fe_2O_3 квалификации осч 2–4 (ТУ 6–09–1418–78) с содержанием основного компонента $\geq 98,7$ мас.%. Методика получения катализаторов подробно приведена в [6], кратко состояла в следующем: реактив высушивали при 200 °С в течение 2 ч, переводили во фракцию < 40 мкм и прессовали (390 МПа) в таблетки ($d=16$ мм, $h \approx 1,0$ – $1,5$ мм), которые прокаливали на воздухе при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С в течение 10 ч и охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~ 8 °С/мин. Из спеченных образцов получали фракцию $-0,2+0,1$ мм. При маркировке образцов использовали значение температуры прокаливания, например, прокаленный при 800 °С образец маркировали как Fe_2O_3 –800.

Физико-химические методы исследования катализаторов

Удельную площадь поверхности и пористые характеристики полученных образцов измеряли с помощью сорбционного анализатора NOVA 3200e («Quantachrome Instruments», США) в режиме низкотемпературной адсорбции азота при $-195,8$ °С (77,35 К). Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали по модифицированному методу БЭТ [8, 9], который позволяет учесть наличие доли микропор в мезо-макропористом материале. Величины удельной площади поверхности и объема пор усреднялись по значениям 4 независимых измерений.

Съемка рентгенограмм проводилась с помощью дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical) на излучении $\text{Cu K}\alpha$, с высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале 10 – $120^\circ 2\theta$, с шагом 0.013° . Фазовый состав, параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [10].

Исследование образцов методами комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подробно описано в [7].

Исследование каталитической активности

Активность катализаторов в процессе окислительного превращения метана исследовали при температуре 750 °С в проточном режиме, в кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора, который фиксировали кварцевой ватой, с использованием реакционной смеси CH_4 : O_2 : $\text{He} = 82:9:9$ об.%, при конверсии кислорода < 10 %. Состав исходной смеси и продуктов реакции анализировали на хроматографе Agilent 7890A GC (США), оснащенном набивными колонками HP Plot Al_2O_3 , Molecular Sieve 5A и капиллярной колонкой DB-1. Относительная ошибка определения концентраций газовых компонентов составляла ± 5 %. При проведении холостого эксперимента (без катализатора) в сопоставимых условиях и при наименьшем потоке реакционной среды, который использовали в каталитических экспериментах, продукты конверсии метана не регистрировались.

Результаты и обсуждение

Окислительное превращение метана при 750 °С в присутствии прокаленных при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С образцов гематита приводит к образованию продуктов: процесса глубокого окисления (CO_2), процесса парциального окисления (CO) и процесса окислительной

димеризации метана (C_2H_6). Как видно из приведенных на рис. 1а данных, активность образцов изменяется во времени. В начальный момент все катализаторы, за исключением Fe_2O_3-900 , проявляют наибольшую активность, которая затем снижается и выходит на стационарное состояние через 3,5–8 ч. С увеличением температуры прокаливания катализатора процесс установления стационарного состояния является более быстрым. Данные рис. 1а также показывают, что активность катализаторов, прокаленных при разных температурах в интервале 800–1100 °С, существенно различается, удельная скорость превращения метана с ростом температуры прокаливания снижается. Низкотемпературные, 800–900 °С, образцы в стационарном состоянии имеют близкую активность, которая выше ~ в 30 раз активности высокотемпературного образца Fe_2O_3-1100 . Удельные скорости образования продуктов, W_{CO_2} , W_{CO} , $W_{C_2H_6}$, на прокаленных образцах гематита (табл. 1) также различаются. На Fe_2O_3-1100 по сравнению с Fe_2O_3-800 и Fe_2O_3-900 активность в глубоком окислении метана ниже почти на два порядка, при этом скорости образования CO и C_2H_6 различаются в меньшей степени, W_{CO} ниже в 6–8 раз, $W_{C_2H_6}$ на всех образцах варьируется в интервале $(0,10-0,23) \cdot 10^{-5}$ моль $CH_4/m^2 \cdot сек$.

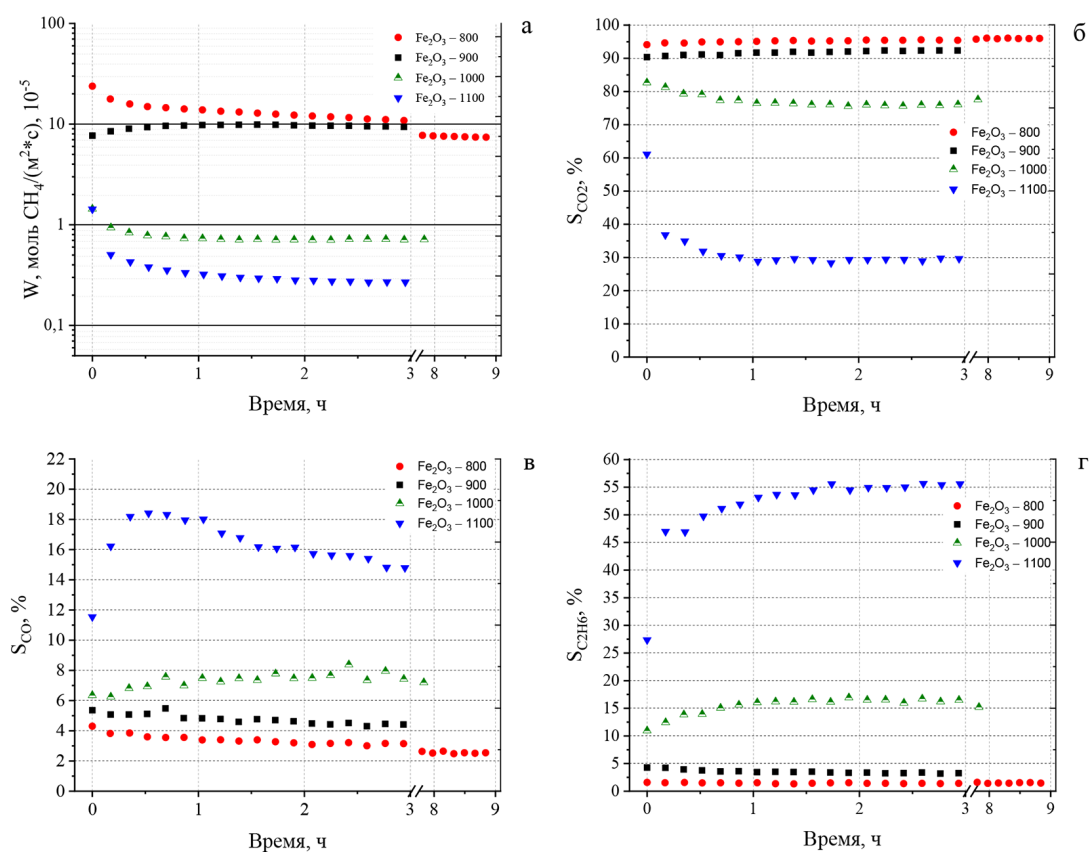


Рис. 1. Зависимость каталитических характеристик прокаленных при 800–1100 °С образцов гематита от времени процесса, 750 °С, $CH_4: O_2: He = 82:9:9$ об.%. а – удельная скорость превращения CH_4 , W_{CH_4} , б – селективность по CO_2 , S_{CO_2} , в – селективность по CO , S_{CO} , г – селективность по C_2H_6 , $S_{C_2H_6}$

Fig. 1. Dependence of the catalytic characteristics of hematite samples calcined at 800–1100 °C on the process time, 750 °С, $CH_4: O_2: He = 82:9:9$ об.%. а – the specific rate of CH_4 conversion, W_{CH_4} , б – the CO_2 selectivity, S_{CO_2} , в – the CO selectivity, S_{CO} , г – the C_2H_6 selectivity, $S_{C_2H_6}$

Различие в значениях скорости образования продуктов на прокаленных при разной температуре катализаторах приводит к разной селективности катализаторов в образовании продуктов, CO_2 , CO и C_2H_6 . Изменение значений селективности катализаторов по продуктам, S_{CO_2} , S_{CO} и $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$, во времени приведено на рис. 1б, в, г.

Образцы гематита, прокаленные при температурах 800 и 900 °С, проявляют высокую, 93–96 %, селективность по CO_2 , которая незначительно изменяется во времени. Повышение температуры прокаливания гематита приводит к снижению значений начальной и стационарной селективности по CO_2 (рис. 1б). Наименьшая селективность по CO_2 составляет ~ 30 %, которую проявляет образец Fe_2O_3 –1100 в стационарном состоянии. Изменение селективности S_{CO} и $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ на катализаторах во времени приведено на рис. 1в, г. Катализаторы Fe_2O_3 –800 и Fe_2O_3 –900 имеют низкие начальные значения S_{CO} и $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$, которые при выходе на стационарное состояние еще несколько снижаются и составляют 2,5–4,0 и 1,5–3,0 % соответственно. Катализатор Fe_2O_3 –1000 проявляет более высокую селективность по CO и C_2H_6 , наблюдается небольшой рост при выходе на стационарное состояние, значения составляют 7 и 15 % соответственно (рис. 1в, г). Высокотемпературный образец Fe_2O_3 –1100 является самым селективным в образовании C_2H_6 и CO (табл. 1), $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ возрастает с 27 до 55 % во времени процесса, S_{CO} проходит через небольшой максимум.

Приведенные результаты показывают, что прокаленные в интервале 900–1100 °С образцы гематита по удельной активности в окислительном превращении метана и по селективности образования CO , CO_2 и C_2H_6 значительно различаются, в то время как температурный интервал прокаливания 800–900 °С на каталитические свойства влияет незначительно. Близкие значения стационарных каталитических характеристик катализаторов Fe_2O_3 –800 и Fe_2O_3 –900 (табл. 1) свидетельствуют о сходном состоянии поверхности катализаторов, сформированной под действием реакционной среды, и близкой удельной концентрации активных центров. После прокаливания при более высоких температурах (1000 и 1100 °С) состояние поверхности меняется, что проявляется в изменениях как активности катализаторов в превращении метана, так и селективности образования продуктов (табл. 1).

Рентгенофазовым анализом (РФА) прокаленных катализаторов установлено [6], что прокаливание оксида железа (III) при всех температурах в интервале 800–1100 °С приводит к формированию однофазных образцов, представляющих оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой корунда (гек-

Таблица 1. Каталитические характеристики образцов гематита, прокаленных при 800–1100 °С, в окислительном превращении метана, стационарное состояние (через 3,5 ч), 750 °С, CH_4 : O_2 : He = 82:9:9 об.%

Table 1. The catalytic characteristics of hematite samples calcined at 800–1100 °С in oxidative methane conversion, stationary state (after 3,5 h), 750 °С, CH_4 : O_2 : He = 82:9:9 об.%

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ [6]	$W \cdot 10^5$, моль $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$			Селективность, %		
		CO_2	CO	C_2H_6	CO_2	CO	C_2H_6
Fe_2O_3 –800	2,10	7,11	0,20	0,11	96,0	2,5	1,5
Fe_2O_3 –900	0,81	7,44	0,32	0,23	93,0	4,0	2,8
Fe_2O_3 –1000	0,21	0,55	0,05	0,10	77,6	7,2	15,2
Fe_2O_3 –1100	0,09	0,08	0,04	0,14	29,6	13,7	55,2

сагональная ячейка, пр.гр. R-3с), для которой характерно образование *hcr* подрешетки анионов кислорода с расположением катионов Fe^{3+} в междоузлиях, неэквивалентность расстояний Fe–O в октаэдре и искажение кислородных октаэдров (различающиеся расстояния O–O). С повышением температуры прокаливания происходит рост среднего размера частиц с 0,2 до 2,5 мкм и снижение степени объемной дефектности, о чем говорит снижение пористости образцов и уменьшение, соответственно, их удельной поверхности (табл. 1) [6]. Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал, что с ростом температуры прокаливания наблюдается монотонный рост кристаллографической плотности (D_X) фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с 5,2704(1) до 5,2713(1) г/см³, что может свидетельствовать о снижении степени дефектности решетки. При наблюдаемом характере изменения параметров (увеличение $a=b$ и снижение c) решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в прокаленных при 800–1000 °С образцах рост кристаллографической плотности, по-видимому, характеризует последовательный отжиг структурных дефектов близкой природы, дальнейшее уплотнение решетки после прокаливания при 1100 °С происходит за счет дополнительной перестройки, поскольку изменение параметров меняется на противоположный характер [6].

Результаты исследования катализаторов методом комбинационного рассеяния света хорошо согласуются с результатами РФА/РСА. Детальный анализ спектров и электронных снимков показал, что все образцы состоят из двух типов частиц, крупных и более мелких поверхностных, которые представлены фазой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и отличаются размером кристаллитов, степенью кристалличности и наличием разупорядочения в кристаллической решетке. В крупных частицах фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ хорошо окристаллизована, о наличии разупорядочения/дефектности в структуре свидетельствует проявление в спектрах моды LO при 659 см⁻¹, запрещенной в КРС-спектрах для структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поверхностные частицы представлены более мелкими кристаллитами, фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет более низкую степень кристалличности, размер поверхностных частиц увеличивается с повышением температуры прокаливания образца при общем снижении их содержания. В поверхностных частицах высокотемпературных образцов (1000–1100 °С) наряду с фазой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в кристаллической решетке которой наблюдается аналогичное крупным частицам разупорядочение/дефектность, также возможны следы фазы магнетита [7].

По литературным данным, фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется высокой структурной устойчивостью, при высоких температурах наблюдается незначительное отклонение от стехиометрии по кислороду, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-\epsilon}$, где ϵ – положительная величина за счет преимущественного образования анионных вакансий [11, 12], при 1100 °С ϵ составляет $2,00 \cdot 10^{-5}$ ($\lg P_{\text{O}_2}$ (атм.) = –0,843) [11]. Свойства приповерхностных слоев фазы гематита отличаются от объемных, в частности, концентрация анионных вакансий выше по сравнению с объемом [13], а отклонение от стехиометрического состава начинает присутствовать при температурах выше 600 °С [14].

Исследование состава поверхности и зарядового состояния ионов в прокаленных при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С образцах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом РФЭС показало, что на поверхности всех образцов присутствуют низковалентные ионы железа Fe^{2+} и внедренные формы кислорода (гидроксильные и карбонатные группы, адсорбированные на анионных вакансиях), доля которых с повышением температуры прокаливания увеличивается, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_\Sigma$ – с 0,36–0,38 до 0,42, $\text{O}_{\text{внедрен}}/\text{O}_\Sigma$ – с 0,27–0,28 до 0,35–0,37 [7].

Совокупность результатов исследования прокаленных в температурном интервале 800–1100 °С образцов гематита методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, РСА, КРС

и РФЭС позволяет сделать вывод, что после высокотемпературной обработки в фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствует структурное разупорядочение, на поверхности фиксируются низковалентные ионы железа Fe^{2+} и анионные вакансии, количество которых с ростом температуры увеличивается.

Образование ионов Fe^{2+} в гематите при высокотемпературной обработке возможно в результате протекания нескольких процессов [15–17]:

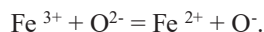
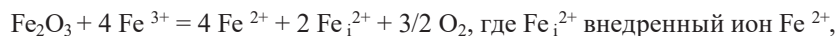
– процесс диссоциации гематита до магнетита с выделением кислорода



– образование в приповерхностных слоях гематита ионов Fe^{2+} при удалении кислорода с образованием кислородной вакансии и локализацией 2 электронов на соседних катионах



– протекание процессов электронного разупорядочения решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Таким образом, на основании выше рассмотренных экспериментальных результатов исследования физико-химических характеристик прокаленных в интервале 800–1100 °С образцов гематита и с учетом литературных данных можно считать, что увеличение температуры прокаливания приводит к формированию фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с меньшей объемной дефектностью, с меньшей степенью дефектности решетки, наличием структурного разупорядочения в объеме и с более дефектной поверхностью образцов, на которой образуются низковалентные ионы Fe^{2+} и анионные вакансии. Структурные изменения в образцах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обуславливают изменение в каталитических свойствах. Снижение удельной активности в реакции глубокого окисления метана составляет почти два порядка. Резкое падение активности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образовании CO_2 после прокаливания при 1000 °С обусловлено увеличением энергии связи поверхностного кислорода. Снижение реакционной способности решеточного кислорода $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ростом температуры прокаливания ранее нами было установлено в отношении водорода [6]. Прокаливание при 1100 °С способствует формированию катализатора, селективного в образовании C_2H_6 .

Заключение

Впервые с применением широкого спектра физико-химических методов (РФА, РСА, КРС, РФЭС, низкотемпературная адсорбция азота) проведено комплексное исследование влияния структурных характеристик оксида железа со структурой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на удельную каталитическую активность в процессе окислительного превращения метана при 750 °С. Катализаторы получали прокаливанием гематита при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С.

Удельная каталитическая активность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в процессе окислительного превращения метана с образованием продуктов CO_2 , CO и C_2H_6 зависит от температуры прокаливания образцов. Образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленные при 800–900 °С, являются катализаторами глубокого окисления метана, с селективностью по CO_2 93–96 %, и имеют близкие значения стационарной скорости W_{CO_2} . Активность в образовании CO_2 резко снижается после прокаливания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах выше 900 °С, на прокаленном при 1100 °С образце активность падает на два порядка. Существенное снижение активности связано с увеличением энергии связи поверхностного кислорода, которое обусловлено восстановлением ионов Fe^{3+} . Прокаливание гематита

при 1100 °C приводит к формированию образцов α -Fe₂O₃, которые селективны в образовании C₂H₆, S_{C2H6}, составляет ~55 %.

Полученные результаты позволили выявить ключевые структурные параметры, определяющие каталитические свойства оксида железа, и могут быть полезными при разработке каталитических систем на основе α -Fe₂O₃ для высокотемпературных окислительных процессов, включая циклические – сжигание углеводородсодержащего сырья, парциальное окисление метана и др.

Список литературы / References

- [1] Kremneva A. M., Fedorov A. V., Bulavchenko O. A., Knyazev Yu. V., Saraev A. A., Yakovlev V. A., Kaichev V. V. Effect of calcination temperature on activity of Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite catalysts in CO oxidation. *Catal. Lett.* 2020, Vol. 150(12), P. 3377–3385. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03250-8>.
- [2] Yu Z., Yang Y., Yang S., Zhang Q., Zhao J., Fang Y., Hao X., Guan G. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review. *Carbon Resour. Conver.* 2019, Vol. 2, P. 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.11.004>.
- [3] Breault R. W., Monazam E. R. Analysis of fixed bed data for the extraction of a rate mechanism for the reaction of hematite with methane. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, Vol. 29, P. 87–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.020>.
- [4] Cheng Z., Qin L., Fan J. A., Fan L-Sh. New Insight into the Development of Oxygen Carrier Materials for Chemical Looping Systems. *Engineering* 2018, Vol. 4, P. 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.002>.
- [5] Zhu X., Imtiaz Q., Donat F., Müller R. Ch., Li F. Chemical looping beyond combustion – a Perspective. *Energy Environ. Sci.* 2020, Vol. 13, P. 772–804. DOI: 10.1039/c9ee03793d.
- [6] Kirik N. P., Yumashev V. V., Solovyov L. A., Rabchevskii E. V., Shishkina N. N., Anshits A. G. Influence of temperature and duration of α -Fe₂O₃ calcination on reactivity in hydrogen oxidation. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023, Vol. 16(1), P. 66–77. EDN: MOQHQR
- [7] Kirik N., Krylov A., Boronin A., Koshcheev S., Solovyov L., Rabchevskii E., Shishkina N., Anshits A. The relationship between the structural characteristics of α -Fe₂O₃ catalysts and their lattice oxygen reactivity regarding hydrogen. *Materials* 2023, Vol. 16, 4466. <https://doi.org/10.3390/ma16124466>.
- [8] Rouquerol J., Rouquerol F., Grillet Y., Triaca M. Quasi-equilibrium nitrogen adsorption gravimetry: comparison with volumetry for the determination of surface areas and pore size distributions. *Thermochim. Acta* 1986, Vol. 10, P. 89–96. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)80017-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)80017-X).
- [9] Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density. New York: Springer Science+Business Media, 2004. 363 p. DOI:10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [10] Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *J. Appl. Crystallogr.* 2004, Vol. 37, P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>.
- [11] Deckmann R. Point defects and transport in haematite (Fe₂O_{3-ε}). *Philosophical Magazine* 1993, Vol. 68, No. 4, P. 725–745. DOI: 10.1080/01418619308213994.

- [12] Lee J., Han S. Thermodynamics of native point defects in α -Fe₂O₃: an ab initio study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, Vol. 15, P. 18906–18914. DOI: 10.1039/c3cp53311e.
- [13] Warschkow O., Ellis D.E. Defects and charge transport near the hematite (0001) surface: an atomistic study of oxygen vacancies. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002, Vol. 85 (1), P. 213–220. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00068.x>.
- [14] Geitzer C., Nowotny J., Rekas M. Surface and bulk electrical properties of the hematite phase Fe₂O₃. *Appl. Phys. A*. 1991, Vol. 53, P. 310–316.
- [15] Казенас Е. К., Чижигов Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с. [Kazenas E. K., Chizhikov D. M. Pressure and vapor composition over oxides of chemical elements. Moscow: Nauka, 1976. 342 p. (In Russ.)].
- [16] Ovcharenko R., Voloshina E., Sauer J. Water adsorption and O-defect formation on Fe₂O₃ (0001) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, Vol. 18, P. 25560–25568. DOI: 10.1039/c6cp05313k.
- [17] Комаров В. Ф., Олейников Н. Н., Третьяков Ю. Д. Термодинамические свойства твердых растворов на основе гематита в системе железо-кислород. *Неорганические материалы* 1967, Т. 3(6), С. 1064–1072 [Komarov V. F., Oleynikov N. N., Tretyakov Y. D. Thermodynamic properties of hematite-based solid solutions in the iron-oxygen system. *Inorganic Materials* 1967, Vol. 3(6), P. 1064–1072 (In Russ.)].

УДК: 541.6; 666.921.34

EDN LBKCXG

Detonation Nanodiamonds: Characteristics and Sorption Properties for Glyphosate

Anatoly P. Karmanov^{a*},

Lyudmila S. Kocheva^b, Albert V. Kanarsky^d,

Eduard I. Semenov^c and Valery Yu. Dolmatov^e

^a*Institute of Biology FIC “Komi Scientific Center of the Ural Branch RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^b*Institute of Geology FIC “Komi Scientific Center
of the Ural Branch of the RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^c*Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety
Kazan, Russian Federation*

^d*Kazan National Research Technological University
Kazan, Russian Federation*

^e*Special Design and Technology Bureau “Technolog”
Saint-Petersburg, Russian Federation*

Received 31.01.2026, received in revised form 24.02.2026, accepted 02.03.2026

Abstract. Human activities lead to the contamination of soils, natural water bodies, and, consequently, food products with various toxic compounds, including herbicides. Detonation nanodiamonds (DNDs) are promising materials for the creation of enterosorbents and purification of aquatic environments from various toxicants. The study utilized samples of diamond-containing charge (ASH-TH) and detonation nanodiamond (DND-TH), synthesized by detonating explosives (TNT – hexogen). Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EPR spectroscopy, scanning electron microscopy, Fourier-transform IR spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption were used to characterize the samples. The sorption properties of ASH-TH and DND-TH samples were studied for one of the most common and dangerous herbicides, glyphosate. Experiments were conducted in aqueous media at pH 2 and pH 8, simulating conditions in the mammalian gastrointestinal tract. It was found that the studied samples of ASH-TH and DND-TH had different sorption capacities for glyphosate, with the former exhibiting superior sorption properties. The obtained results demonstrate the potential of using detonation nanodiamonds as glyphosate adsorbents.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: apk048@yandex.ru

Keywords: detonation nanodiamonds, glyphosate, sorption-desorption, enterosorbent.

Acknowledgements. The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22–13–00196-P, <https://rscf.ru/en/project/22–13–00196/>.

The authors express their gratitude to the staff of the Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov, including Dr. D. G. Chukhchin and Dr. A. V. Malkov, for their assistance in conducting SEM studies of the samples.

Citation: Karmanov A. P., Kocheva L. S., Kanarsky A. V., Semenov E. I., Dolmatov V. Yu. Detonation Nanodiamonds: Characteristics and Sorption Properties for Glyphosate. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 84–94. EDN: LBK CXG



Детонационные наноалмазы: характеристика и сорбционные свойства в отношении глифосата

**А. П. Карманов^{а*}, Л. С. Кочева^б,
А. В. Канарский^г, Э. И. Семенов^в, В. Ю. Долматов^д**

*^аИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

*^бИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

*^вФедеральный центр токсикологической, радиационной
и биологической безопасности
Российская Федерация, Казань*

*^гКазанский национальный исследовательский
технологический университет
Российская Федерация, Казань*

*^дФГУП «Специальное конструкторско-технологическое
бюро „Технолог“»
Российская Федерация, Санкт-Петербург*

Аннотация. Техногенная деятельность человека приводит к загрязнению почв, природных водоемов и, соответственно, продуктов питания различными токсичными соединениями, в том числе гербицидами. Перспективными материалами для создания энтеросорбентов и очистки водных сред от различных токсикантов являются детонационные наноалмазы (ДНА). Для проведения исследования использовали образцы алмазосодержащей шихты (АШ-ТГ) и детонационного наноалмаза (ДНА-ТГ), синтезированные путем подрыва взрывчатых веществ (тротил-гексоген). Для характеристики образцов были использованы методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии,

ИК-Фурье спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. Исследованы сорбционные свойства образцов АШ-ТГ и ДНА-ТГ в отношении одного из наиболее распространенных и опасных гербицидов – глифосата. Эксперименты проведены в водных средах при pH2 и pH8, имитирующих условия в желудочно-кишечном тракте млекопитающих. Установлено, что исследуемые образцы АШ-ТГ и ДНА-ТГ имеют различную сорбционную способность по отношению к глифосату, причем первый из этих препаратов показал более высокие сорбционные характеристики. Полученные результаты демонстрируют возможность использования детонационных наноалмазов в качестве адсорбентов глифосата.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, глифосат, сорбция-десорбция, энтеросорбент.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00196–П, <https://rscf.ru/en/project/22–13–00196/>.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова к.х.н. Д. Г. Чухчину и к.х.н. А. В. Малкову за помощь в проведении исследований образцов методом СЭМ.

Цитирование: Карманов А. П., Кочева Л. С., Канарский А. В., Семенов Э. И., Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: характеристика и сорбционные свойства в отношении глифосата. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 84–94. EDN: LBK CXG

Введение

В настоящее время глифосат остается одним из самых распространенных гербицидов в мире [1–3]. Этот химикат, представляющий собой N-фосфонометильное производное глицина, блокирует синтез шикимовой кислоты, что приводит к дефициту ряда аминокислот [4], нарушению механизмов биосинтеза лигнина и в результате к подавлению роста сорных (и не только) растений. При этом глифосат может накапливаться в почве, воде и воздухе, что приводит к загрязнению окружающей среды и неблагоприятному воздействию на экосистемы [5]. Установлено, что глифосат и продукты его превращений могут включаться в пищевые цепочки и попадать в желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) млекопитающих [6]. Исследования показывают, что глифосат может негативно влиять на здоровье человека, вызывая различные проблемы. К ним относятся повреждения ДНК и повышенный риск развития различных видов патологии, включая рак молочной железы, печени, почек, мочевыводящих путей и щитовидной железы [7]. Глифосат может спровоцировать диабет, ожирение и нарушения нервной системы [8]. Таким образом, ключевой задачей становится выведение этого токсина из желудочно-кишечного тракта. Применительно к пестицидам, включая гербициды, весьма эффективными являются сорбционные технологии, пригодные для их нейтрализации непосредственно в ЖКТ животных и человека. При этом, помимо эффективного связывания токсикантов, энтеросорбенты должны быть безопасными, устойчивыми к пищеварительным ферментам и быстро выводиться из желудочно-кишечного тракта. В качестве адсорбентов пестицидов (гербицидов) теоретически можно использовать ряд общеизвестных препаратов, однако поиски действительно эффективных энтеросорбентов для обезвреживания глифосата продолжаются.

В последнее время возрастает интерес к выявлению новых путей использования детонационных наноалмазов (ДНА), получаемых путем утилизации взрывчатых веществ методом подрыва. Этот интерес обусловлен уникальной структурой наноалмазов, имеющих двойственную природу: с одной стороны, это кристаллические структуры – нанокристаллы, с другой стороны, это фрактальные кластеры, для которых понятия «порядок» и «хаос» неразрывно связаны друг с другом. Следует отметить, что наноалмазы обладают значительным биомедицинским потенциалом благодаря своим антиоксидантным и противоопухолевым свойствам [9, 10]. Кроме того, в работе [11] показано, что ДНА характеризуется довольно высокой сорбционной способностью в отношении тяжелых радионуклидов урана и тория. В настоящее время актуальной задачей является проверка принципиальной возможности использования ДНА в качестве энтеросорбентов.

Данная работа посвящена оценке адсорбционной способности детонационных наноалмазов в отношении гербицида глифосата в условиях, имитирующих среду желудочно-кишечного тракта.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы детонационных наноалмазов были получены при подрыве взрывчатых веществ в стальной детонационной камере «Альфа-2М» (ФГУП СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург, рабочий объем 2,14 м³). Заряд взрывчатых веществ имел массу 0,5 кг, диаметр 60 мм и длину около 120 мм. Заряд упаковывался в биоразлагаемый полимерный мешок с водой. Взрыв проводили в инертной среде с использованием в качестве теплоносителя дистиллированной воды.

Образец АШ-ТГ синтезировали путем подрыва сплава тротила и гексогена в соотношении 50/50 с добавкой $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (5 % масс.) в 6 %-ном водном растворе уротропина. Полученный порошкообразный материал подвергали обработке кипящим 7,7 %-ным водным раствором КОН в течение одного часа. Затем его промывали дистиллированной водой до достижения pH 8 и высушивали при температуре 110 °С. Содержание азота в образце 4,8 % (масс). Количество несгораемых примесей после обработки составляет 3,9 % (масс.), а содержание ДНА – 60,8 % (масс.).

Образец ДНА-ТГ получали окислительной обработкой (химической очисткой) образца АШ-ТГ. Содержание азота в образце 2,4 % (масс). Содержание несгораемых примесей составило 0,41 % (масс.), содержание окисляемого углерода 0,40 % (масс.).

Химические элементы в несгораемых примесях определяли с помощью аналитического комплекса Zeiss SUPRA 55VP WDS, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy производства Oxford Instruments (Великобритания).

Инфракрасные спектры образцов с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали на спектрофотометре IR-Prestige-21 Shimadzu (Япония), оснащенный детектором DLATGS, в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре RadioPAN SE/X-2547 (ЦКП «Геонаука», ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) при комнатной температуре. Навеска образца – 20 мг. Спектры первой производной регистрировались при 9.4 ГГц, частоте ВЧ модуляции 100 кГц и мощности СВЧ 20 мВт. Обзорные спектры записывали в диапазоне 0–500 мТ, детальные – 10 мТ. Калибровка g-фактора по LiF : LiO ($g = 2.002288$), оценка концентрации по ДФПГ ($g = 2.0036$, 1.96×10^{17} спинов). Погрешность g-факторов ± 0.0003 , ширины линий ± 0.01 мТ.

Микрофотографии образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе SEM Sigma ZEISS (ускоряющее напряжение 10 кВ, детектор InLens).

Для определения удельной площади поверхности (УПП) и других параметров пористой структуры образцов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, USA). Изучение образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Перед анализом исследуемые образцы (навеска 50–100 мг) дегазировали при 100 °С до остаточного давления 7×10^{-4} Па и выдерживали при этих условиях в течение 2 часов. Затем проводили адсорбцию и десорбцию газов в диапазоне давлений от 0 до 101,3 кПа. Для расчета параметров использовалось программное обеспечение прибора. Инструментальная погрешность измерений составляла 0.12–0.15 %.

Определение глифосата проводили методом ИФА с помощью тест-систем Glyphosate ELISA Microtiter Plate (США, Abraxis®).

Обсуждение результатов

Исследуемый образец АШ-ТГ представляют собой мелкодисперсный порошок черного цвета с содержанием наноалмазной фракции 60,8 %. Образец ДНА-ТГ – это порошкообразный материал серого цвета, состоящий на 100 % из наноалмазов. Визуальный анализ морфологии материалов показывает (рис. 1), что оба исследуемых образца состоят из сферических агрегатов различных размеров в диапазоне 15–35 нм. По-видимому, эти агрегаты состоят из более мелких первичных элементов размером 4–6 нм [12].

В табл. 1 представлены результаты определения микропримесей в наноалмазных образцах, полученные с помощью метода энергодисперсионного анализа. Информация о них имеет первостепенное значение, особенно в контексте их потенциального применения в качестве лекарственных препаратов. Примеси могут существенно влиять на физико-химические свойства наноалмазов, а также на способы их использования в медицинских целях.

Примесные компоненты оказываются в наноалмазных продуктах в основном в результате коррозии стенок камеры и наличия примесей в исходном сырье. В составе образца АШ-ТГ основным примесным компонентом является Fe, количество которого составляет 1,70 %. В образце ДНА содержание этого элемента существенно меньше, что следует принимать во внимание

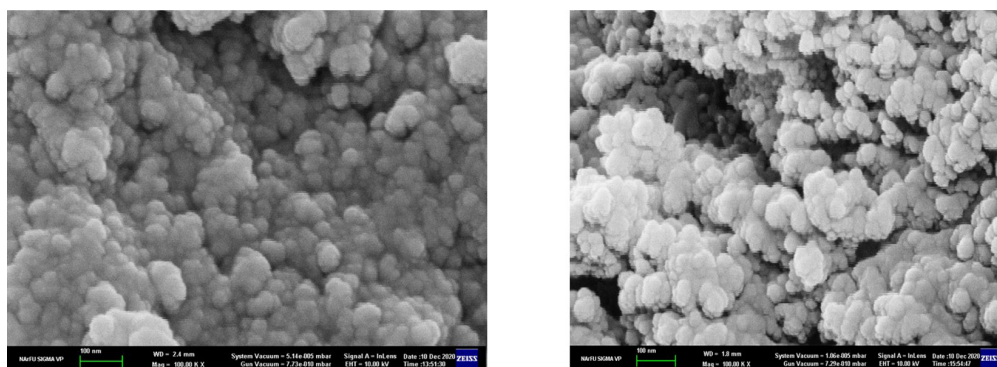


Рис. 1. СЭМ образцов АШ-ТГ (а) и ДНА-ТГ (б)

Fig. 1. SEM of АШ-ТГ (a) and ДНА-ТГ (b) samples

Таблица 1. Элементный состав несгораемых примесей в образцах, %

Table 1. The elemental composition of the combustible impurities in the samples, %

Элементы	АШ-ТГ	ДНА-ТГ
K	0,0047	-
Mn	0,0067	-
Al	-	0,0005
Si	0,0134	0,0280
P	0,6647	0,0006
Ca	0,0150	0,0012
Ti	-	0,1433
Fe	1,7056	0,0741
Cu	0,1265	0,0019
Zn	0,0118	-
W	-	0,0064
O	1,3916	0,1528
Sr	-	0,0010

при выборе тех или иных вариантов его использования. Необходимо отметить также наличие некоторого количества меди и фосфора в образце АШ-ТГ. В целом анализ показывает, что мы располагаем достаточно чистыми образцами детонационных наноалмазов с количеством примесей в десятые доли процента, потенциально пригодные для использования в качестве энтеросорбентов.

Достаточно представительным элементом в исследуемых образцах является кислород, который, как было показано ранее, входит в состав различных функциональных групп наноалмазов. Помимо этого, на поверхности наноалмазов обычно располагается большое количество азотсодержащих функциональных групп и адсорбированных молекул CO_2 , H_2O , CO , N_2 ; некоторое количество молекул указанных соединений могут быть замурованы в закрытых порах агрегатов наноалмазов [13]. Определенные сведения о наличии тех или иных функциональных групп в составе наноалмазов могут быть получены при анализе ИК-спектров.

На рис. 2 представлены ИК-Фурье спектры исследуемых образцов ДНА-ТГ и АШ-ТГ. Наличие полосы с максимумом около 1995 см^{-1} на спектре образца АШ-ТГ связано с собственным поглощением алмазной решетки [14, 15]. Из характерных особенностей спектра АШ-ТГ следует отметить также наличие максимума при 1575 см^{-1} (поглощение азотных примесных центров) и факт отсутствия полосы поглощения в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. В области $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ наблюдается сильное поглощение с плохо разрешенными пиками. Согласно литературным данным [13–15], эта область спектра связана в основном с наличием в образце различных азотсодержащих функциональных групп. Более информативным является спектр образца ДНА-ТГ. Из наиболее интенсивных полос следует выделить пик при 3420 см^{-1} , связанный с валентными колебаниями ОН-групп, а также полосу с максимумом при 1385 см^{-1} . Эта полоса свидетельствует о наличии нитрат-ионов, а также дефектов кристаллической решетки алмаза – так называемых NV-центров. Полосу при 1558 см^{-1} связывают с наличием примесных азотных центров.

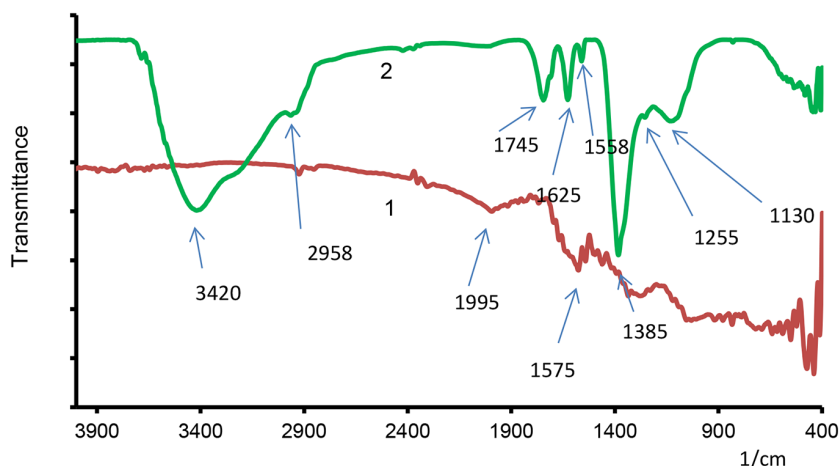


Рис. 2. ИК-спектры образцов АШ-ТГ (1) и ДНА-ТГ (2)

Fig. 2. IR spectra of АШ-ТГ (1) and ДНА-ТГ (2) samples

Полоса с максимумом 1625 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями поверхностных гидроксильных групп, а полоса при 1725 см^{-1} связана с наличием $\text{C}=\text{O}$ групп. Таким образом, в образце ДНА имеется достаточное количество различных кислород- и азотсодержащих (1130 см^{-1}) функциональных групп, которые способны участвовать в процессах сорбции различных токсикантов.

В табл. 2 представлены данные о процессах сорбции-десорбции глифосата в условиях, имитирующих желудочно-кишечный тракт. Сорбция при pH 2 моделирует условия в желудке млекопитающих и, как показали измерения, из 50 мкг глифосата образец АШ-ТГ адсорбирует 49,9 мкг, т.е. 99,8 % этого токсиканта. Выдерживание сорбента в слабощелочной среде (pH 8), как в двенадцатиперстной кишке, привело к десорбции почти половины (46 %) первоначально сорбированного глифосата.

В итоге показатель так называемой истинной адсорбции для образца АШ-ТГ составил 53,9 % (рис. 3). Другой образец – ДНА-ТГ в кислой среде адсорбирует всего 74,8 % глифосата, и с учетом десорбции на втором этапе, величина истинной адсорбции составила 44,4 %.

Таблица 2. Поглощение и высвобождение глифосата исследуемыми образцами ($n=3$), ($M\pm m$)Table 2. Absorption and release of glyphosate by sorbents ($n=3$), ($M\pm m$)

Сорбент	Внесено глифосата, мкг	pH-2			pH-8		
		Обнаружено глифосата, мкг	Адсорбировано, мкг	Адсорбция, %	Внесено глифосата, мкг	Обнаружено глифосата, мкг	Десорбция, %
Контроль (глифосат)	50,0	$50,0\pm 0,00$	–	–	10,0	10,0	–
АШ-ТГ	50,0	$0,1\pm 0,00$	$49,9\pm 0,00$	$99,8\pm 0,00$	–	$22,95\pm 0,37$	$46,0\pm 0,75$
ДНА-ТГ	50,0	$12,6\pm 0,20$	$37,4\pm 0,21$	$74,8\pm 0,41$	–	$15,2\pm 0,25$	$40,6\pm 0,88$
УНМ	50,0	$29,9\pm 0,48$	$20,1\pm 0,48$	$40,2\pm 0,97$	–	$11,7\pm 0,19$	$58,3\pm 2,37$

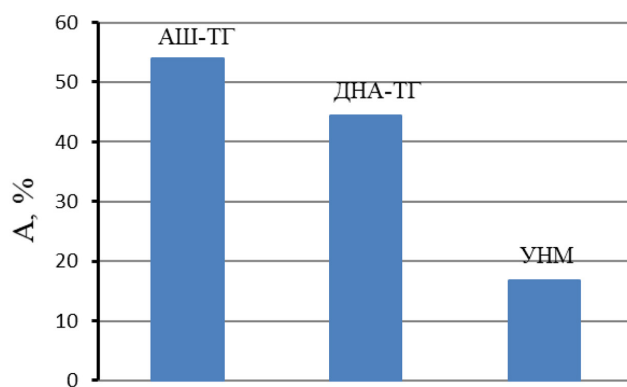


Рис. 3. Показатель истинной адсорбции A для образцов детонационных наноалмазов и углеродного наноматериала

Fig. 3. Indicator of true adsorption A for samples of detonation nanodiamonds and carbon nanomaterial

И в первом, и во втором случае это вполне удовлетворительный результат, в особенности при сравнении с показателями для образцов иной химической природы. Например, известный энтеросорбционный препарат β -глюкан позволяет извлечь всего 27,4 %, а диатомит ФДР-230 показал еще более слабый результат – 9,2 %. Для углеродного наноматериала, синтезированного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (сорбент УНМ), показатель истинной адсорбции составил 16,8 % (рис. 3).

Различия в сорбционных свойствах наноуглеродных материалов могут объясняться особенностями их поверхностно-пористой структуры. Для экспериментальной проверки этой версии был использован метод низкотемпературной адсорбции азота. В табл. 3 представлены результаты определения удельной площади поверхности (УПП), а также некоторых других важных показателей, включая суммарный объем пор V_{Σ} - ВЕТ и объем микропор V_{micro} .

Анализ экспериментальных данных показывает, что поверхностно-пористая структура в данном случае вряд ли оказывает существенное влияние на адсорбционные свойства образцов в отношении глифосата. Это следует из сопоставления результатов по сорбции глифосата

Таблица 3. Характеристика поверхностно-пористых свойств образцов

Table 3. Characterization of surface-porous properties of samples

Показатель	АШ-ТГ	ДНА-ТГ	УНМ
УПП ¹ , м ² /г	257	295	288
V_{Σ} ² , см ³ /г	1.117	1.225	0.236
V_{micro} ³ , см ³ /г	0.084	0.088	0.132
Ширина микропор ⁴ , нм	1.383	1.159	1.12
Ширина мезопор ⁵ , нм	17.4	16.59	—

¹Удельная площадь поверхности согласно методу Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ), ²суммарный объем пор по методу БЭТ, ³объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, ⁴ширина микропор по методу Хорват-Кавадзоз, ⁵ширина пор по БЭТ.

и показателям поверхностно-пористой структуры. К примеру, показатель сорбции при pH 2 для образца ДНА-ТГ равняется 74,8 против 99,8 % для образца АШ-ТГ, хотя по величине УПП этот образец заметно (на 15 %) уступает. Аналогичная ситуация наблюдается при сравнении других поверхностно-пористых характеристик. Образец УНМ, синтезированный методом СВС и характеризующийся довольно высокой величиной УПП, нельзя назвать хорошим адсорбентом глифосата (показатель $A = 16,8$ %). Возможно, решающее влияние на показатели сорбции-десорбции этого гербицида оказывают особенности химического состава и структуры исследуемых образцов.

Представляющую интерес информацию о структурных особенностях детонационных наноалмазов может дать метод ЭПР-спектроскопии [16]. Как показали наши исследования, спектр углеродных радикалов образца ДНА-ТГ представляет собой одиночную линию по форме, близкую к лоренцевой, с g -фактором, равным 2.0026, и шириной между точками экстремумов около 1 мТ. В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что образец ДНА-ТГ – это типичный детонационный наноалмаз с содержанием sp^3 -фазы 100 % (табл. 4). При этом число углеродных парамагнитных частиц, образованных структурными дефектами типа «оборванные» C–C связи на поверхности алмазного кластера, оказалось очень высоким – $2,6 \times 10^{20}$ спин/г.

Таблица 4. Параметры ЭПР углеродных радикалов

Table 4. EPR parameters of carbon radicals

Образец	Состав, масс.%		Парамагнитные углеродные радикалы					
	Углеродные фазы		Наноалмаз sp^3			Углерод sp^2		
	ДНА, sp^3	Фазы sp^2	10^{20} сп/г	g	D	10^{20} сп/г	g	D
АШ-ТГ	60,8	35,26	1,5	2,0024	1,17	1,3	2,0013	7,39
ДНА-ТГ	100	–	2,6	2,0026	0,97	–	–	–

Для другого образца (АШ-ТГ) сигнал ЭПР углеродных радикалов состоит не из одного, а двух лоренцевых компонент. Один из компонентов аналогичен узкой линии углеродных радикалов ДНА-ТГ, а второй, хотя и имеет примерно такое же значение g -фактора, отличается весьма большой шириной ($\Delta B_{pp} = 7,39$ мТ). Очевидно, что второй компонент связан с наличием углеродных радикалов неалмазной фазы углерода. Большая ширина линии свидетельствует о сильной неоднородности химического состава неалмазной углеродной фазы. Полученные данные свидетельствуют, что АШ-ТГ представляет собой гибридный наноалмаз sp^3/sp^2 с содержанием sp^3 -фазы **60,8 %**.

Таким образом, и данные ЭПР-спектроскопии, и приведенные выше результаты ИК-Фурье спектроскопии указывают на значительные структурно-химические различия между исследуемыми образцами. Эти различия, вероятно, и определяют их разную способность к сорбции глифосата.

Выводы

1. Для другого образца (АШ-ТГ) сигнал ЭПР углеродных радикалов состоит не из одного, а двух лоренцевых компонент. Один из компонентов аналогичен узкой линии углеродных радикалов ДНА-ТГ, а второй, хотя и имеет примерно такое же значение g -фактора, отличается весьма большой шириной (ДП). Проведено изучение образцов алмазосодержащей шихты (АШ-ТГ) и детонационного наноалмаза (ДНА-ТГ), синтезированных путем подрыва взрывчатых веществ (тротил-гексоген).
2. АШ-ТГ представляет собой гибридный наноалмаз sp^3/sp^2 с содержанием sp^3 -фазы 60,8 %. Образец ДНА-ТГ является типичным детонационным наноалмазом с содержанием sp^3 -фазы 100 %.
3. Основными примесными компонентами исследуемых алмазных наноматериалов являются Fe, Cu и P, причем в образце ДНА-ТГ их содержание в десятки раз ниже, чем в образце АШ-ТГ.
4. Исследуемые образцы апробированы в качестве адсорбентов токсичного гербицида глифосата. Установлено, что образец АШ-ТГ обладает более высокой сорбционной способностью, чем образец ДНА-ТГ. При pH 2 АШ-ТГ адсорбирует 99,7 % глифосата, а показатель «истинной» адсорбции составляет 53,9 %.
5. Углеродные наноматериалы, содержащие наноалмазную фракцию, являются перспективными субстратами для удаления глифосата из водных сред и создания энтеросорбентов.

Список литературы / References

- [1] Sarkar S., Gil J. D. B., Keeley J., Jansen K. The use of pesticides in developing countries and their impact on health and the right to food. *European Union* 2021. <https://doi.org/10.2861/28995>.
- [2] Székács A., Darvas B. Re-registration challenges of glyphosate in the European Union. *Front. Environ. Sci.* 2018, Vol. 6, P. 78. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00078>
- [3] Silva V., Mol H. G., Zomer P., Tienstra M., Ritsema C. J., Geissen V. Pesticide residues in European agricultural soils—A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment* 2019, Vol. 653, P. 1532–1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
- [4] Martinez A., Al-Ahmad, A. J. Effects of glyphosate and aminomethylphosphonic acid on an isogenic model of the human blood-brain barrier. *Toxicology letters* 2019, Vol. 304, P. 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.12.013>
- [5] Drechsel V., Kraus S., Peschke K., Ziegler M., Köhler H. R., Triebkorn R. (2024). Glyphosate- and aminomethylphosphonic acid (AMPA)-induced mortality and residues in juvenile brown trout (*Salmo trutta f. fario*) exposed at different temperatures. *Environmental Sciences Europe* 2024, Vol. 36(1), P. 30. <https://doi.org/10.1186/s12302-024-00857-1>
- [6] Vicini J. L., Jensen P. K., Young B. M., Swarthout J. T. Residues of glyphosate in food and dietary exposure. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2021, Vol. 20(5), P. 5226–5257. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12822>.
- [7] Rawat D., Bains A., Chawla P., Kaushik R., Yadav R., Kumar A., Sridhar K., Sharma M. Hazardous impacts of glyphosate on human and environment health: occurrence and detection in food. *Chemosphere* 2023, Vol. 329, Article 38676.
- [8] Muñoz J. P., Silva-Pavez E., Carrillo-Beltrán D., Calaf G. M. Occurrence and exposure assessment of glyphosate in the environment and its impact on human beings. *Environmental research* 2023, Vol. 231, 116201. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116201>

- [9] Dutta A.K. Green Biosynthesis of Carbon-Based Nanomaterials for Antioxidant, Anti-Bacterial, and Anti-Cancer Applications. In *Sustainable Chemistry and Pioneering Green Engineering Solutions 2026*, P. 117–142.
- [10] Lai H., Stenzel M.H., Xiao P. Surface engineering and applications of nanodiamonds in cancer treatment and imaging. *International Materials Reviews* 2020, Vol. 65(4), P. 189–225. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1622202>
- [11] Karmanov A. P., Dolmatov V. Yu., Kocheva L. S., Rachkova N. G., Bogdanovich N. I., Almazova N. S. Detonation nanodiamonds as adsorbents for uranium and thorium. *Journal of Superhard Materials* 2021, Vol. 43(3), P. 203–212. <https://doi.org/10.3103/S1063457621030059>
- [12] Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Возняковский А. П., Возняковский А. А., Лапчук Н. М., Шамес А. И., Панич А. М. Инфракрасная спектроскопия модифицированных детонационных наноалмазов. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*, 2023, Т. 66 (92), С. 31–34. [Dolmatov V. Yu., Ozerin A. N., Voznyakovsky A. P., Voznyakovsky A. A., Lapchuk N. M., Shames A. I., Panich A. M. Infrared spectrometry of modified detonation nanodiamonds. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* 2023, Vol. 66(92), P. 31–34. (In Russ.)]
- [13] Dolmatov V. Yu., Ozerin A. N., Kulakova I. I., Bochechka O. O., Lapchuk N. M., Myllymäki V., Vehanen A. Detonation nanodiamonds: New aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews* 2020, Vol. 89(12), 1428. DOI 10.1070/RCR 4924
- [14] Larionova I., Kuznetsov V., Frolov A., Shenderova O., Moseenkov S., Mazov I. Properties of individual fractions of detonation nanodiamond. *Diamond and related materials* 2006, Vol. 15(11–12), P. 1804–1808. doi:10.1016/j.diamond.2006.07.016
- [15] Dolmatov V. Yu., Shames A., Osawa E., Vehanen A. Detonation nanodiamonds: from synthesis theory to application practice. *Advanced Materials & Technologies* 2021, Vol. 6(1), P. 54–80. [https://doi.org/10.17277/jamt.2021.01.pp.054–080](https://doi.org/10.17277/jamt.2021.01.pp.054-080)
- [16] Fionov A. V., Lund A., Chen W. M., Rozhkova N. N., Buyanova I. A., Emel'yanova G. I., Lunin V. V. Paramagnetic centers in detonation nanodiamonds studied by CW and pulse EPR. *Chemical Physics Letters* 2010, Vol. 493(4–6), P. 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.050>

EDN: UVPLMN

УДК 66.022.389

Influence of Dispersed Fillers on the Properties of Vulcanized Rubber Based on General and Special Purpose Rubbers for Rail Fastening Gaskets

Evgeniy N. Egorov* and Nikolay I. Kol'tsov
*Chuvash State University after named I. N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation*

Received 24.01.2026, received in revised form 27.02.2026, accepted 03.03.2026

Abstract. The influence of various dispersed fillers (talc, organoclays Cloisite 10A, Cloisite 30B, diatomite NDP-D-400, and wollastonite MB-10–96K) on the vulcanization characteristics of the rubber compound, physico-mechanical, performance and dynamic properties of rubber for rail fastening gaskets was studied. It was shown that equal-weight replacement of kaolin with fillers (except organoclays) results in minor changes in maximum torque and increases in minimum torque and vulcanization onset time. Moreover, the optimal vulcanization time for the rubber compound containing kaolin is greater than its values for the rubber compound variants containing the other fillers studied. It was found that replacing kaolin with organoclays leads to minor increases in tensile strength and tear resistance. Vulcanizates containing all fillers exhibit a decrease in elongation at break compared to the vulcanizate containing kaolin, while their hardness and rebound elasticity are little affected by the nature of the fillers used. The vulcanized rubber containing organoclay Cloisite 30B exhibits the smallest changes in elastic-strength properties and hardness after thermal-oxidative aging in air and exposure to SZhR-1, which is also characterized by minimal changes in mass after exposure to industrial oil I-20A, standard hydrocarbon liquid SZhR-3 and distilled water, as well as improved dynamic properties.

Keywords: dispersed fillers, kaolin, talc, diatomite, organoclay Cloisite 10A, organoclay Cloisite 30B, wollastonite, rubbers, vulcanized rubber, rheometric, physico-mechanical, and performance properties, rail fastening gaskets.

Citation: Egorov E. N., Kol'tsov N. I. Influence of Dispersed Fillers on the Properties of Vulcanized Rubber Based on General and Special Purpose Rubbers for Rail Fastening Gaskets. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 95–103. EDN: UVPLMN



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: enegorov@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1739-3122 (Egorov); 0000-0003-2264-1370 (Kol'tsov)

Влияние дисперсных наполнителей на свойства резины на основе каучуков общего и специального назначения для прокладок рельсовых креплений

Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов

*Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова
Российская Федерация, Чебоксары*

Аннотация. Изучено влияние различных дисперсных наполнителей (тальк, органоглины Cloisite 10A, Cloisite 30B, диатомит NDP-D-400 и волластонит MB-10–96K) на вулканизационные характеристики резиновой смеси, физико-механические, эксплуатационные и динамические свойства резины для прокладок рельсовых креплений. Показано, что равномассовая замена каолина на наполнители (за исключением органоглин) приводит к незначительному изменению максимального крутящего момента, увеличению минимального крутящего момента и времени начала вулканизации. При этом значение оптимального времени вулканизации для резиновой смеси, содержащей каолин, больше его значений для вариантов резиновой смеси, включающих другие исследованные наполнители. Установлено, что замена каолина на органоглины способствует незначительному увеличению условной прочности при растяжении и сопротивлении раздиру. Для вулканизатов, содержащих все наполнители, по сравнению с вулканизатом, содержащим каолин, наблюдается уменьшение относительного удлинения при разрыве, тогда как их твердость и эластичность по отскоку мало зависят от природы использованных наполнителей. Наименьшими изменениями упруго-прочностных показателей и твердости после термоокислительного старения на воздухе и выдержки в СЖР-1 обладает резина, включающая органоглину Cloisite 30B, которая также характеризуется минимальными изменениями массы после её экспозиции в масле индустриальном И-20А, стандартной углеводородной жидкости СЖР-3 и дистиллированной воде, а также улучшенными динамическими свойствами.

Ключевые слова: дисперсные наполнители, каолин, тальк, диатомит, органоглины Cloisite 10A и Cloisite 30B, волластонит, каучуки, резина, реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства, прокладки рельсовых креплений.

Цитирование: Егоров Е. Н., Кольцов Н. И. Влияние дисперсных наполнителей на свойства резины на основе каучуков общего и специального назначения для прокладок рельсовых креплений. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 95–103. EDN: UVPLMN

Железные дороги в процессе эксплуатации создают повышенные уровни вибрации и шума, вызванные взаимодействием подвижного состава и железнодорожного пути [1–3]. Шум, возникающий при работе железнодорожного транспорта, оказывает свое негативное воздействие на здоровье людей [4–7]. Для решения этой проблемы используются резиновые прокладки рельсовых креплений [8–11]. Эти прокладки изготавливаются из шумопоглощающих резин на основе комбинации каучуков общего и специального назначения, а также функциональных ингредиентов направленного действия [12, 13]. Одними из таких функциональных ингредиентов

являются дисперсные наполнители, позволяющие регулировать технологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов [14–17], а также повысить шумопоглощающие (демпфирующие) свойства композиционных материалов [18, 19].

В связи с этим в данной статье исследовано влияние дисперсных наполнителей (талыка, органоглина Cloisite 10A, Cloisite 30B, диатомита NDP-D-400 и волластонита MB-10–96K) на вулканизационные (реометрические) свойства резиновой смеси, физико-механические, эксплуатационные и динамические показатели резины, используемой для изготовления прокладок рельсовых креплений.

Экспериментальная часть

Исследуемая резиновая смесь содержала следующие каучуки и ингредиенты (мас.ч.): бутадиен- α -метилстирольный СКМС-30АРК (30,0), *цис*-изопреновый СКИ-3 (50,0) и бутадиен-нитрильный СКН 2655 (20,0) каучуки; вулканизирующие агенты – серу (0,8), N, N'-дитиодиморфолин (2,0); ускорители вулканизации – N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (2,0), тетраметилтиурамдисульфид (0,3); активаторы вулканизации – оксид цинка (5,0), стеариновую кислоту (2,0); противостарители – ацетонанил Н (1,0), воск 3В-П (1,0), N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамин (2,0); наполнители – технические углероды N 220 (45,0) и П 514 (8,0); кремнекислотный наполнитель – Zeosil 1165 MP (30,0); модификатор – гепсол ХКП (1,5); мягчители – канифоль (1,0) и масло индустриальное И-8А (15,0); замедлитель подвулканизации – N-нитрозодифениламин (1,0). В качестве дисперсных наполнителей использовались каолин, тальк, органоглина Cloisite 10A, органоглина Cloisite 30B, диатомит NDP-D-400 и волластонит MB-10–96K. Каолин – бежевый порошок с размером частиц 2–15 мкм, плотностью 2,50–2,63 г/см³ и удельной поверхностью 10–24 м²/г. Тальк – бежевый порошок с размером частиц 70–90 мкм, с насыпной плотностью 0,4 г/см³. Органоглина Cloisite 10A представляет собой Na⁺–монтмориллонит, модифицированный четвертичной аммониевой солью – диметилалкилбензиламмонийхлоридом [(CH₃)₂-N⁺-(R)(C₆H₅)]Cl[–] с концентрацией 125 мэкв/100 г. Органоглина Cloisite 30B представляет собой Na⁺–монтмориллонит, модифицированный четвертичной аммониевой солью – метилдиалкиламмонийгидросульфатом [CH₃(R₁)-NH-(C₂H₄OH)₂]Cl[–] с концентрацией 90 мэкв/100 г. Диатомит NDP-D-400 представляет собой порошок бежевого цвета со средним размером частиц 15–25 мкм, плотностью 2,1 г/см³, пористостью 81,0 %, удельной поверхностью 0,9–1,1 м²/г. Волластонит MB-10–96K представляет собой бледно-голубой порошок с диаметром игл 10 мкм и длиной 10–80 мкм.

Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре поверхности валков 60–70 °С в течение 25 мин. Реометрические свойства резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic при 143 °С в течение 40 мин в соответствии с ASTM D 2084–79. Для определения физико-механических и эксплуатационных показателей резиновую смесь вулканизовали при температуре 143 °С в течение 25 мин в двукратном вакуумном вулканизационном прессе типа P-V-100–3RT-2-PCD. Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли в соответствии с ГОСТ 270–75; твердость по Шору А – в соответствии с ГОСТ 263–75; сопротивление раздиру – в соответствии с ГОСТ 262–93; изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после термоокислительного старения на воздухе – по ГОСТ 9.024–74; изменение условной прочности

при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после воздействия стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 – по ГОСТ 9.030–74 (метод В); изменение массы после экспозиции в агрессивных средах (масла индустриального И-20А, стандартной нефтяной жидкости СЖР-3, воды) – по ГОСТ 9.030–74 (метод А). Модуль упругости, тангенс угла механических потерь (динамические параметры) вулканизатов определяли на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при температуре 30 °С, степени деформации 0,01 % и частоте 1000 Гц в режиме деформации «растяжение-сжатие».

Результаты и обсуждение

Предварительно исследовалась возможность частичной и полной замены входящего в состав резиновой смеси наполнителя (каолина) на дисперсные наполнители: тальк, органоглины Cloisite 10А, Cloisite 30В, диатомит NDP-D-400 и волластонит MB-10–96К. В результате была установлена эффективность равномассовой замены каолина на некоторые из перечисленных наполнителей в количестве 5,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков [19], что было взято за основу для дальнейших исследований. В табл. 1 приведены исследованные варианты резиновой смеси. Первый вариант резиновой смеси изготавливался с использованием каолина. Во втором – пятом вариантах резиновой смеси проводилась равномассовая замена каолина на тальк, органоглины Cloisite 10А, Cloisite 30В, диатомит NDP-D-400 и волластонит MB-10–96К.

В табл. 1 приведены реометрические свойства для различных вариантов резиновой смеси, ошибки определения которых не превышали 1,4 % от определяемых величин.

Как видно, равномассовая замена каолина на вышеперечисленные наполнители приводит к незначительному изменению максимального крутящего момента для 2, 5 и 6 вариантов (за исключением вариантов 3 и 4) резиновой смеси. При этом для 2, 5 и 6 вариантов (за исклю-

Таблица 1. Варианты резиновой смеси и ее реометрические свойства

Table 1. Variants of the rubber compound and their rheometric properties

Наполнители, показатели	Варианты резиновой смеси					
	1	2	3	4	5	6
Каолин, мас. ч	5,0	–	–	–	–	–
Тальк, мас.ч.	–	5,0	–	–	–	–
Органоглина Cloisite 10А, мас.ч.	–	–	5,0	–	–	–
Органоглина Cloisite 30В, мас.ч.	–	–	–	5,0	–	–
Диатомит NDP-D-400, мас.ч.	–	–	–	–	5,0	–
Волластонит MB-10–96К, мас.ч.	–	–	–	–	–	5,0
Реометрические свойства при 143 °С						
M_H , дН·м	20,99	21,00	20,16	20,68	21,28	21,34
M_L , дН·м	3,21	3,48	3,64	3,79	3,72	3,83
t_s , мин	6,92	7,34	6,31	5,76	7,12	7,54
t_{90} , мин	23,54	20,70	17,66	19,31	19,42	21,20

Примечание. M_H – максимальный крутящий момент; M_L – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации.

чением вариантов 3 и 4) резиновой смеси наблюдается увеличение минимального крутящего момента и времени начала вулканизации. Для вариантов 2–6 характерны меньшие значения оптимального времени вулканизации по сравнению с вариантом 1 резиновой смеси. Отмеченные выше свойства связаны с разной кислотной природой дисперсных наполнителей. Согласно [20], наполнители кислого характера, к которым относятся все, кроме каолина (за счет оксида алюминия) и органоглин (за счет оксида алюминия и четвертичных аммониевых солей), использованные дисперсные наполнители замедляют процесс вулканизации каучуков. Этим и объясняются большие значения времени начала вулканизации резиновой смеси, содержащей тальк, диатомит NDP-D-400 и волластонит MB-10–96K, чем время начала вулканизации резиновой смеси, включающей каолин и органоглины Cloisite 10A и Cloisite 30B.

Результаты исследований физико-механических свойств вулканизатов различных вариантов резиновой смеси приведены в табл. 2 (ошибки определения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, твердости и сопротивления раздиру составляли не более 4,1; 6,1; 1,4 и 3,1 % соответственно).

Таблица 2. Физико-механические и эксплуатационные свойства вулканизатов, содержащих различные наполнители

Table 2. Physico-mechanical and performance properties of vulcanizates containing various fillers

Показатели	Варианты резиновой смеси					
	1	2	3	4	5	6
Физико-механические свойства						
f_p , МПа	13,1±0,5	11,4±0,4	13,2±0,5	13,5±0,4	12,1±0,5	12,1±0,4
ε_p , %	420±20	310±10	360±20	330±20	340±10	350±20
H , ед. Шор А	74±1	72±1	75±1	76±1	77±1	75±1
B , кН/м	54±1	64±2	65±2	67±2	62±1	55±1
S , %	19±1	19±1	18±1	18±1	17±1	18±1
Изменение упруго-прочностных показателей и твердости вулканизатов после старения на воздухе при 100 °С в течение 24 ч						
Δf_p , %	-(19,9±0,8)	-(14,9±0,4)	-(18,9±0,8)	-(13,8±0,3)	-(16,7±0,6)	-(17,4±0,7)
$\Delta \varepsilon_p$, %	-(33,4±1,3)	-(29,8±1,2)	-(31,5±1,2)	-(27,6±1,1)	-(30,0±1,2)	-(30,7±1,2)
ΔH , ед. Шор А	+(2±1)	+(3±1)	+(1±1)	+(1±1)	+(1±1)	+(2±1)
Изменение физико-механических показателей и твердости вулканизатов после воздействия СЖР-1 при 100 °С в течение 24 ч						
Δf_p , %	-(20,7±0,8)	-(19,1±0,7)	-(18,3±0,6)	-(17,4±0,7)	-(19,0±0,7)	-(19,8±0,8)
$\Delta \varepsilon_p$, %	-(21,4±0,8)	-(18,2±0,7)	-(19,4±0,8)	-(16,2±0,6)	-(17,7±0,7)	-(16,3±0,6)
ΔH , ед. Шор А	-5±1	-4±1	-5±1	-4±1	-5±1	-4±1
Изменение массы вулканизатов после экспозиции в агрессивных средах при 23 °С в течение 24 ч						
$\Delta m(\text{И-20А})$, %	5,84±0,11	5,82±0,11	5,77±0,11	5,71±0,10	5,78±0,11	5,80±0,11
$\Delta m(\text{СЖР-3})$, %	6,42±0,13	6,38±0,12	6,31±0,11	6,25±0,11	6,39±0,12	6,37±0,12
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$, %	0,55±0,01	0,53±0,01	0,51±0,01	0,49±0,01	0,52±0,01	0,51±0,01

Примечание. f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость по Шору А; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку; Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$, Δm – относительные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; ΔH – изменение твердости

Из данных табл. 2 следует, что равномассовая замена каолина на органоглины (варианты 1, 3 и 4) способствует незначительному увеличению условной прочности при растяжении и сопротивлении раздиру, тогда как твердость и эластичность по отскоку резины мало зависят от природы использованных наполнителей. При этом для всех вулканизатов наблюдается уменьшение относительного удлинения при разрыве, что связано с образованием межфазных химических связей между молекулами каучуков и дисперсных наполнителей [21].

В дальнейшем исследовались эксплуатационные свойства резины – изменения упруго-прочностных показателей и твердости вулканизатов после старения в воздухе и воздействия СЖР-1 при температуре 100 °С в течение 24 ч (см. табл. 2).

Из полученных данных видно, что после суточного термоокислительного старения на воздухе при замене каолина на другие наполнители наблюдается уменьшение изменений упруго-прочностных показателей вулканизатов. Наименьшими изменениями упруго-прочностных свойств обладает вулканизат резиновой смеси, содержащий органоглину Cloisite 30B. При тепловом суточном воздействии СЖР-1 также происходит уменьшение изменений упруго-прочностных показателей и твердости вулканизатов при замене каолина на другие наполнители. Наименьшими изменениями упруго-прочностных свойств и твердости обладает вулканизат резиновой смеси, содержащий органоглину Cloisite 30B.

В табл. 2 также приведены результаты исследования изменения массы вулканизатов после их выдержки при температуре 23 °С в течение 24 ч в масле промышленном И-20А, стандартной углеводородной жидкости СЖР-3 и дистиллированной воде. Как видно, замена каолина на дисперсные наполнители приводит к уменьшению изменения массы вулканизатов после их суточной выдержки во всех трех средах. В углеводородных средах (СЖР-3 и промышленное масло И-20А) изменения массы вулканизатов выше, чем в дистиллированной воде. Наименьшим изменением массы после экспозиции во всех средах обладает вулканизат резиновой смеси, содержащий Cloisite 30B.

На рис. 1 и 2 приведены результаты исследований динамических свойств вулканизатов, ошибки определения которых не превышали 2,5 %.

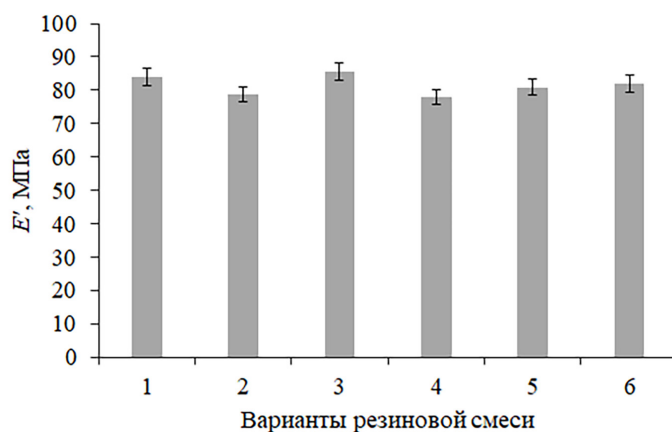


Рис. 1. Модуль упругости вулканизатов различных вариантов резиновой смеси

Fig. 1. Storage modulus of vulcanizates of various rubber compound variants

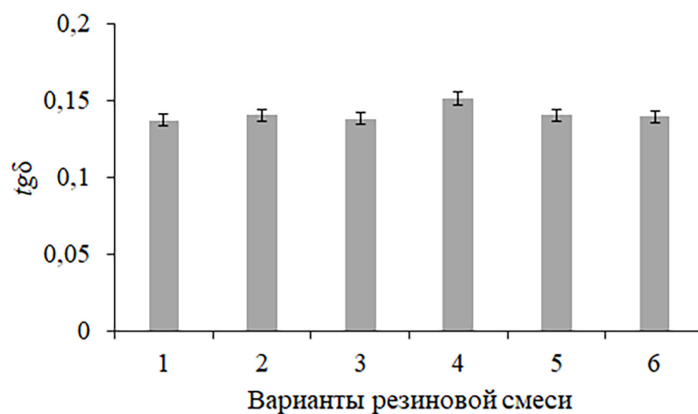


Рис. 2. Тангенс угла механических потерь вулканизатов

Fig. 2. Tan delta (loss factor) of vulcanizates

Как видно, равномассовая замена каолина на дисперсные наполнители в составе резиновой смеси приводит к уменьшению модуля упругости E' (рис. 1) за исключением вулканизата третьего варианта резиновой смеси и незначительному возрастанию тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 2). Известно [22–25], что полимерные композиционные материалы с повышенными величинами тангенса угла механических потерь обладают улучшенными динамическими (демпфирующими, звукопоглощающими) свойствами. Наибольшим значением $\text{tg}\delta$ и наименьшей величиной E' , а, следовательно, лучшими звуко- и вибропоглощающими свойствами характеризуется вулканизат четвертого варианта, содержащий органоглину Cloisite 30B.

Выводы

Исследовано влияние равномассовой замены каолина на дисперсные наполнители (талька, органоглин Cloisite 10A, Cloisite 30B, диатомита NDP-D-400 и волластонита MB-10–96K) на свойства резины на основе комбинации бутадиен- α -метилстирольного СКМС-30АРК, цис-изопренового СКИ-3 и бутадиен-нитрильного СКН 2655 каучуков. Установлено, что органоглины, за счет содержащихся в них четвертичных аммониевых солей, ускоряют процесс вулканизации каучуков, что приводит к наименьшим значениям времен начала и оптимума вулканизации резиновой смеси. Замена каолина на органоглины способствует незначительному увеличению условной прочности при растяжении и сопротивлении раздиру. Наименьшими изменениями упруго-прочностных показателей, твердости и массы после воздействия агрессивных сред, а также улучшенными динамическими свойствами обладает резина, содержащая органоглину Cloisite 30B.

Конфликт интересов

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

Список литературы / References

- [1] Tavares de Freitas R., Kaewunruen S. Life Cycle Cost Evaluation of Noise and Vibration Control Methods at Urban Railway Turnouts. *Environments* 2016. Vol. 3(4), P. 34.
- [2] Kaewunruen S., Ishida M., Marich S. Dynamic Wheel–Rail Interaction Over Rail Squat Defects. *Acoustics Australia* 2015. Vol. 43(1), P. 97–107.
- [3] Kouroussis G., Connolly D.P., Vogiatzis K., Verlinden O. Modelling the Environmental Effects of Railway Vibrations from Different Types of Rolling Stock: A Numerical Study. *Shock and Vibration* 2015. Vol. 2015, P. 1–15.
- [4] Hao Y., Qi H., Liu S., Nian V., Zhang Z. Study of Noise and Vibration Impacts to Buildings Due to Urban Rail Transit and Mitigation Measures. *Sustainability* 2022. Vol. 14(5), P. 3119.
- [5] Michali M., Emrouznejad A., Dehnokhalaji A., Clegg B. Noise-pollution efficiency analysis of European railways: A network DEA model. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 2021. Vol. 98, P. 102980.
- [6] Sahu P., Galhotra A., Raj U., Ranjan R.V. A study of self-reported health problems of the people living near railway tracks in Raipur city. *Journal of Family Medicine and Primary Care* 2020. Vol. 9(2), P. 740–744.
- [7] Panulinova E., Harabinová S., Argalášová L. Tram squealing noise and its impact on human health. *Noise Health* 2016. Vol. 18(85), P. 329–337.
- [8] Wu B., Chen G., Lv J., Zhu Q., Kang X. Generation mechanism and remedy method of rail corrugation at a sharp curved metro track with Vanguard fasteners. *Journal of Low Frequency Noise, Vibration and Active Control* 2019. Vol. 39(2), P. 1–14.
- [9] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Salomatina E.V., Matyunin A.N. The effect of polyisobutylene on physical-mechanical, operational, dielectric and dynamic properties of rubber for laying rail fasteners. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* 2022. Vol. 65(5), P. 94–102 (In Russ.).
- [10] Egorov E.N., Salomatina E.V., Vassilyev V.R., Bannov A.G., Sandalov S.I. Effect of polynorbornene on physico-mechanical, dynamic, and dielectric properties of vulcanizates based on isoprene, α -methylstyrene-butadiene, and nitrile-butadiene rubbers for rail fasteners pads. *Journal of Composites Science* 2023. Vol. 7(8), P. 334.
- [11] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Studying the effect of trans-polynorbornene on the properties of a rubber mixture for rail fastener pads. *Inorganic Materials: Applied Research* 2022. Vol. 13(4), P. 1019–1023.
- [12] Ushmarin N.F., Egorov E.N., Grigor'ev V.S., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Influence of Chlorobutyl Caoutchouc on the Dynamic Properties of a Rubber Based on General-Purpose Caoutchoucs. *Russian Journal of General Chemistry* 2022. Vol. 92(9), P. 1862–1865.
- [13] Sheng Z., Yang S., Wang J., Lu Y., Tang K., Song S. Preparation and Properties Analysis of Chlorinated Butyl Rubber (CIIR)/Organic Diatomite Damping Composites. *Materials* 2018. Vol. 11(11), P. 2172.
- [14] Rombaldi S.H., Pierozan N.J., Brandalise R.N. Influence on mechanical and rheometric properties through different methods of chemical modification of silica applied to natural rubber compounds. *Journal of Elastomers and Plastics* 2021. Vol. 53(2), P. 165–187.

[15] Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Study of the effect of polymeric microspheres on the properties of oil and petrol resistant rubber. *Journal of Siberian Federal University: Chemistry* 2024. Vol. 17(3), P. 376–382.

[16] Marzocca A.J., Garraza A.L.R., Anbinder S., Macchi C., Somoza A. Changes in the mechanical, micro-, and nano-structural properties of reinforced vulcanized natural rubber compounds: their dependence on the SiO₂/CB ratio. *Rubber Chemistry and Technology* 2022. Vol. 95(1), P. 58–81.

[17] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Grigor'ev V.S., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Study of the effect of silica filler Silica 1165 on the properties of rubber for rail fastening gaskets. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022. Vol. 15(1), P. 110–117.

[18] Lapčík L., Maňas D., Lapčíková B., Vašina M., Staněk M., Čépe K., Vlček J., Waters K.E., Greenwood R.W., Rowson N.A. Effect of filler particle shape on plastic-elastic mechanical behavior of high density poly(ethylene)/mica and poly(ethylene)/wollastonite composites. *Composites Part B: Engineering* 2018. Vol. 141, P. 92–99.

[19] Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Study of the influence of dispersed fillers on properties of rubber for gaskets of rail fastening. *Materials Physics and Mechanics* 2023. Vol. 51(6), P. 119–126.

[20] Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине: Справочное издание. М., Химия, 1989. 400 с. [Makhlis F.A., Fedyukin D.L. Terminological reference book on rubber: Reference publication. Moscow, Khimiya, 1989. 400 p. (In Russ.)].

[21] Beknazarov K., Nakyp A., Cherezova E., Karaseva Y., Khasanov A., Ignaczak W., Tokpayev R., Nauryzbayev M. Influence of Shungite from the Bakyrchik Deposit on the Properties of Rubber Composites Based on a Blend of Non-Polar Diene Rubbers. *Journal of Composites Science* 2025. Vol. 9(12), P. 707.

[22] Egorov E.N., Kol'tsov N.I. The properties of rubber based on a combination of butadiene nitrile NBR 4045 and halobutyl CIIR and BIIR caoutchoucs. *Materials Physics and Mechanics* 2024. Vol. 52(5), P. 112–118.

[23] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Investigation of the dynamic properties of seawater-resistant rubber. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2021. Vol. 14(1), P. 38–44.

[24] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Research of operational and dynamic properties of rubber for products working in sea water. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* 2020. Vol. 63(11), P. 96–102.

[25] Moradi G., Nassiri P., Ershad-Langroudi A., Monazzam M.R. Acoustical, damping and thermal properties of polyurethane/poly(methyl methacrylate)-based semi-interpenetrating polymer network foams. *Plastics, Rubber and Composites* 2018. Vol. 47, P. 221–231.

EDN: OJDKER

УДК 546.682+542.6

Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions

Natalya A. Grigorieva^a,

Isaak Yu. Fleitlikh^a and Mikhail A. Mikhaylenko^b

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Sunresin New Materials Co. Ltd.*

Xi'an, People's Republic of China

Received 08.11.2025, received in revised form 05.02.2026, accepted 13.02.2026

Abstract. Zinc production solutions are potential sources of gallium. This study examined Ga extraction from solutions with poly(2-ethylhexyl)phosphonitrile acid (P2EHPNA), as well as gallium sorption by various ion exchangers. Ga is extracted very efficiently by P2EHPNA: at an extractant concentration of 0.4 M in kerosene, three extraction stages were sufficient to achieve 97 % Ga recovery, while Zn recovery was only 2 %. Gallium sorption by the following ion exchange resins was also studied: Seplite® LSC 750, MM 2026, and Seplite® LSC 738. Seplite® LSC 750 (a macroporous, chelating resin with an aminophosphonic acid group) is of greatest interest for gallium extraction, demonstrating high Ga-Zn separation factors ($\beta_{\text{Ga/Zn}} = 700\text{--}725$). Clearly, P2EHPNA and Seplite® LSC 750 are of undoubted interest for the separation of gallium from zinc solutions.

Keywords: gallium, zinc sulfate solutions, extraction, sorption, poly(2-ethylhexyl) phosphonitrile acid, ion exchangers.

Acknowledgements. This research was funded within the state assignment to the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (Project No. FWES-2026–0004) and conducted using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre SB RAS.

The authors thank Sunresin New Materials Co. Ltd. (China), for samples of ion exchange resins.

Citation: Grigorieva N. A., Fleitlikh I. Yu., Mikhaylenko M. A. Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 104–113. EDN: OJDKER



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: natasha@icct.ru

Извлечение галлия из цинковых сернокислых растворов

Н. А. Григорьева^а, И. Ю. Флейтлих^а, М. А. Михайленко^б

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бSunresin New Materials Co. Ltd.

Китайская Народная Республика, Сиань

Аннотация. Растворы цинкового производства являются потенциальными источниками галлия. В работе изучена экстракция Ga из растворов поли(2-этилгексил)фосфонитрильной кислотой (П2ЭГФНК), а также сорбция галлия различными ионитами. Ga извлекается П2ЭГФНК очень эффективно: при концентрации экстрагента 0,4 М в керосине достаточно 3 ступеней экстракции для достижения 97 % извлечения Ga, при этом извлечение Zn составило всего 2 %. Изучена сорбция галлия следующими ионитами: Seplite® LSC 750, MM 2026 и Seplite® LSC 738. Наибольший интерес для извлечения галлия представляет ионит Seplite® LSC 750 (макропористая, хелатирующая смола с аминфосфоновой кислотной группой), показавший высокие коэффициенты разделения Ga-Zn ($\beta_{\text{Ga/Zn}} = 700\text{--}725$). Очевидно, что П2ЭГФНК и ионит Seplite® LSC 750 представляют несомненный интерес для выделения галлия из цинковых растворов.

Ключевые слова: галлий, сернокислые цинковые растворы, экстракция, сорбция, поли(2-этилгексил)фосфонитрильная кислота, иониты.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2026–0004) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы благодарят компанию Sunresin New Materials Co. Ltd., (КНР), предоставившую образцы сорбентов для исследований.

Цитирование: Григорьева Н. А., Флейтлих И. Ю., Михайленко М. А. Извлечение галлия из цинковых сернокислых растворов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 104–113. EDN: OJDKER

Введение

В последние годы спрос на соединения галлия вырос. Рост спроса связан с их применением в качестве полупроводников для таких материалов, как GaAs (арсенид галлия) и др. В основном Ga(III) используется в электронной промышленности для производства лазерных диодов на основе арсената Ga(III), полупроводников, галлий-гадолиниевого граната.

В качестве перспективной сырьевой базы галлия возможно его попутное извлечение при переработке цинкового сырья [1]. При гидрометаллургическом способе переработки цинковых полупродуктов используются, как правило, сернокислые растворы. Учитывая сложный состав полученных растворов по элементам (Zn, In, Ga, Fe и др.), галлий целесообразно извлекать из растворов методами сорбции или экстракции.

Экстрагировать Ga(III) из сернокислых растворов можно с помощью различных реагентов, однако в основном предложено использовать фосфорорганические кислоты [2–8]. Использование индивидуальной ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) для извлечения галлия [2, 3] вряд ли целесообразно из-за достаточно высокой соэкстракции цинка [4]. Однако техническая Д2ЭГФК экстрагирует галлий эффективно уже при $\text{pH} = 1\text{--}1,5$ [4]. Это обусловлено тем, что она содержит в своём составе примесь – моно(2-этилгексил)фосфорную кислоту (М2ЭГФК). Данная кислота извлекает галлий гораздо лучше, чем Д2ЭГФК [2]. К сожалению, использовать М2ЭГФК в экстракции непосредственно практически невозможно из-за высокой растворимости последней в водной фазе. Так, согласно [5], растворимость М2ЭГФК в 1-мольном растворе серной кислоты составляет 4 г/л. Тем не менее при создании определённых условий, уменьшающих растворимость монокислоты, в частности выбор соответствующего растворителя, каких-либо органических добавок и др., использовать этот экстрагент в принципе возможно.

Интересные результаты получены в [6], где показана возможность селективного разделения In, Ge и Ga. После экстракции индия Ga из цинкового раствора извлекается синергетической смесью Д2ЭГФК и реагента YW100 (к сожалению, формула этого реагента не раскрывается). Ga экстрагируется при $\text{pH} = 1,38$. Содержание цинка до 52 г/л никак не влияет на извлечение Ga, степень его извлечения составила около 98 %.

Естественно, кроме Д2ЭГФК рассматривались и другие фосфорорганические кислоты для извлечения галлия [7, 8]. В [7] для этого использовали изододецилфосфетановую (ИДДФК) и диизооктилфосфиновую (ДИОФК) кислоты. В целом эти экстрагенты не имеют каких-либо заметных преимуществ по сравнению с Д2ЭГФК, к тому же они достаточно дороги и менее доступны.

Для извлечения In(III) и Ga(III) из кислых сред, содержащих Zn(II), были синтезированы новые экстрагенты. Создано два типа бис-алкиламинофосфоновой кислоты: БЕАМР (монобутиловый эфир [бис(2-этилгексил)амино]метилфосфоновой кислоты) и БЕААР ([бис(2-этилгексил)амино]метилфосфоновая кислота) [8]. По селективности эти экстрагенты заметно превосходят такие коммерческие экстрагенты, как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и РС-88А. Порядок селективности экстракции ионов металлов в водном растворе: $\text{In(III)} > \text{Ga(III)} > \text{Zn(II)}$. Следует отметить, что эти исследования не вышли за рамки лабораторных исследований и в настоящее время большого интереса не представляют.

В [9] изучена экстракция ионов Ga(III) из сульфатных сред техническими первичными алифатическими аминами. Установлен состав экстрагируемого комплекса, отвечающий формуле $[(\text{RNH})_2\text{SO}_4]\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$. К сожалению, эти экстрагенты извлекают галлий в крайне ограниченном интервале pH (1,5–3,0).

В работе [4] кроме Д2ЭГФК для экстракции галлия рассматривались и другие экстрагенты: 7-(4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолин (Kelex 100), 5-нитро-7-(–4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолин (Kelex-NO2), поли(2-этилгексил)фосфонитрильная кислота (П2ЭГФНК). Показано, что эти экстрагенты могут быть использованы для извлечения галлия из цинковых растворов. Однако производные 8-оксихинолина имеют плохую кинетику экстракции, кроме того, они дороги и труднодоступны. Что касается П2ЭГФНК, то этот экстрагент показал очень хорошие результаты по экстракции галлия, как по извлечению, так и по кинетическим харак-

теристикам и др. Учитывая большой интерес к этому экстрагенту, работы с ним были продолжены.

Несомненный интерес вызывают также и сорбционные процессы извлечения галлия из растворов. Наиболее полно изучена сорбция галлия на катионитах [10, 11]. Изучена сорбция на КБ-2х7П, КУ-2х8, КФП-8 при $\text{pH} > 2,3$. Установлено, что при $\text{pH} = 2-4$ возможно отделение галлия от 20-кратных количеств цинка, кадмия и мышьяка [10]. Общими недостатками сорбции галлия катионитами являются невысокая селективность, плохая кинетика сорбции, высокое значение pH растворов.

Интересные результаты получены при извлечении галлия из сернокислых растворов цинкового производства при выщелачивании вельц-окислов сорбцией на амфолитах [12]. Использовались комплексообразующие азотфосфор- и азоткарбоксилсодержащие иониты, в частности АНКБ-31, АНКФ-16 и др. Сорбцию проводили из раствора следующего состава, г/л: 1,0 In, 0,07 Ga, 0,015 Ge, 1,4 Cu, 90 Zn, 20 Fe(II), 0,2 Fe(III). Наилучшие результаты получены на амфолите АНКБ-31. Ga десорбируется щелочными растворами. К недостаткам использования амфолитов можно отнести недостатки, перечисленные выше для катионитов, а также их высокую стоимость.

В [13] изучалось сорбционное извлечение галлия из сернокислых растворов различными ионитами: Purolite S-957, Axionit NP-1, Purolite C-160, Lewatit TP-260 и Purolite D-5041. Наилучшие результаты получены с ионитом марки Purolite S-957 (Purolite S-957 – хелатный катионит, у которого функциональными группами являются фосфоновая и сульфоновая кислоты). К сожалению, в работе ничего не сообщается о поведении цинка в этих системах.

Оригинальный вариант извлечения галлия из сернокислых растворов предложен в [14]. По данному способу галлий сорбируется анионообменной смолой в виде тарtratного комплекса. Способ продемонстрировал высокую селективную адсорбцию Ga(III) в присутствии различных мешающих ионов металлов. Однако способ сложен и, по-видимому, дорог.

В свете вышесказанного в настоящей работе рассматриваются новые способы эффективного извлечения галлия из цинковых сульфатных растворов, в том числе исследования по экстракции галлия поли(2-этилгексил)фосфонитрильной кислотой, а также сорбции галлия ионитами различного строения, ранее для галлия не опробованные.

Экспериментальная часть

Реагенты

Перед экстракцией органическую фазу, поли(2-этилгексил)фосфонитрильную кислоту (П2ЭГФНК, НХ) (ТУ 95.104.86) обрабатывали 10 % раствором Na_2CO_3 , далее водой и 1,5 мольным раствором серной кислоты при $\text{O} : \text{B} = 1:1$. Обработка проводилась для удаления некоторых примесей, в частности от мономеров П2ЭГФНК согласно рекомендациям [15]. В работе использовали экстрагент с содержанием основного вещества 90 %.

В качестве растворителя применяли керосин ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, ТУ 38.401–58–8–90).

В качестве сорбентов использовали иониты, предоставленные компанией Sunresin New Materials Co. Ltd., (КНР). Для сорбции галлия выбраны три ионита: **SEPLITE® LSC 738** – хелатирующая смола с функциональными группами фосфоновой и сульфоновой кислот; **Seplite® LSC 750** – слабая кислотная, макропористая, хелатирующая смола с аминофосфоновой кислот-

ной группой и **ММ2026** – макропористый катионит на полистирольной основе с фосфоново-кислыми группами $\text{Ar-CH}_2\text{-P(O)(OH)}_2$.

Предварительно иониты выдерживались в растворе серной кислоты с концентрацией 100 г/л в течение 24 часов. Далее были промыты дистиллированной водой.

Для соли, кислоты и щёлочи использовали квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Методика эксперимента

Методика экстракционного эксперимента мало чем отличалась от методики, описанной в [4]. Опыты проводили при температуре 22–25 °С. Время контакта фаз при экстракции составляло 1 ч. Отношение объёмов фаз (О: В) равнялось 1, если оно изменялось, в тексте об этом сообщается.

Сорбцию галлия проводили в стаканчике с перемешиванием на магнитной мешалке. Условия сорбции: Т: Ж = 1:10; τ = 2 часа; Т = 25 °С.

Галлий анализировали в водной фазе после экстракции и сорбции. Цинк определяли трилонометрически. Кроме того, проводилась десорбция цинка раствором серной кислоты 400–500 г/л при Т: Ж = 1:10 и τ = 2 часа; Т = 25 °С.

Концентрации галлия определялись на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 Technologies. Содержание галлия в органических фазах определялось по разнице между исходным содержанием металла в водном растворе и рафинате. Относительная погрешность определения галлия составила <1 %.

Результаты и обсуждение

Экстракция галлия

Согласно [4], реакция экстракции галлия с П2ЭГФНК может быть описана уравнением (1):



где НХ – мономерная группа экстрагента.

На рис. 1 (кривая 1 и 2) представлены зависимости степени извлечения галлия (ϵ , %) от кислотности раствора П2ЭГФНК различной концентрации. В соответствии с уравнением 1 с увеличением кислотности водного раствора экстракция галлия должна падать. Как видно, это имеет место. Интервал кислотности соответствовал кислотности растворов цинкового производства.

Видно, что экстракция галлия проходит очень эффективно в обоих случаях, даже при относительно высокой кислотности (50 г/л H_2SO_4). По-видимому, значительное повышение экстракционной способности объясняется линейной структурой полимеров, облегчающей полидентатную координацию, и отсутствием циклической димеризации, характерной для Д2ЭГФК [4]. При этом извлечение цинка в органическую фазу весьма низкое, особенно при концентрации П2ЭГФНК 0,2 моль/л (кривые 3 и 4). Наглядно разделение галлия и цинка просматривается на рис. 2, где представлены коэффициенты разделения этих металлов ($\beta_{\text{Ga/Zn}}$) в зависимости от кислотности водной фазы.

Коэффициенты разделения этой пары металлов очень велики и составляют 180–200 для 0,6 моль/л П2ЭГФНК, и 500–790 для 0,2 моль/л П2ЭГФНК. Очевидно, что разделение Ga и Zn с этим экстрагентом проходит очень эффективно.

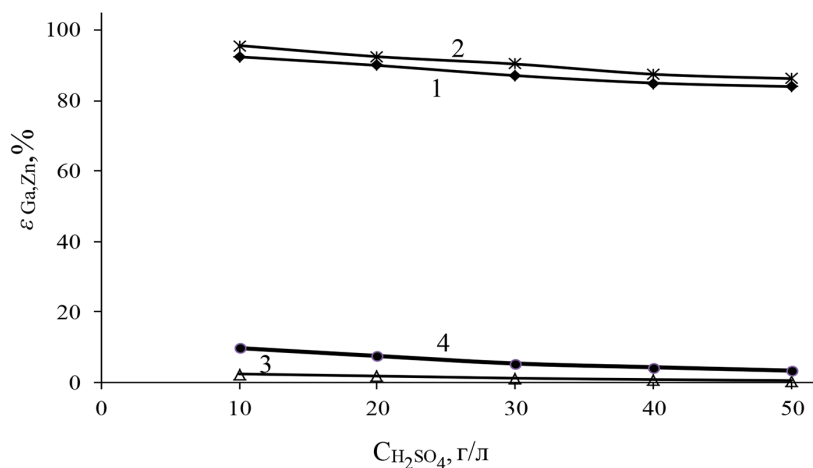


Рис. 1. Влияние кислотности на степень извлечения галлия и цинка растворами П2ЭГФНК в керосине Водная фаза, г/л: 0,05 Ga; 88,02 Zn; переменное содержание серной кислоты Органическая фаза: 1, 3–0,2 М П2ЭГФНК в керосине; 2, 4–0,6 М П2ЭГФНК в керосине. 1, 2 – Ga; 3, 4 – Zn

Fig. 1. Effect of acidity on the extraction of gallium and zinc by P2EHPNA in kerosene Aqueous phase, g/l: 0,05 Ga; 88,02 Zn; variable sulfuric acid content Organic phase: 1, 3–0,2 M P2EHPNA in kerosene; 2, 4–0,6 M P2EHPNA in kerosene. 1, 2 – Ga; 3, 4 – Zn

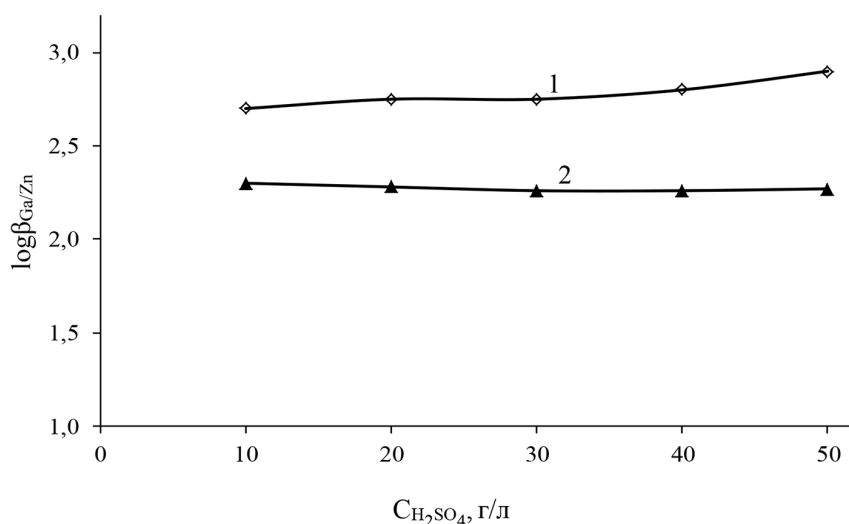


Рис. 2. Разделение галлия и цинка с П2ЭГФНК в керосине Органическая фаза, М: 1–0,2 П2ЭГФНК; 2–0,6 П2ЭГФНК Водная фаза: состав представлен на рис. 1

Fig. 2. Separation of gallium and zinc with P2EHPNA in kerosene Organic phase, M: 1–0,2 P2EHPNA; 2–0,6 P2EHPNA Aqueous phase: the composition is shown in Fig. 1

На рис. 3 приведены изотерма экстракции и рабочая линия с 0,4-молярным раствором П2ЭГФНК в керосине. Видно, что для достижения остаточной концентрации галлия в рафинатах около 1 мг/л при исходном его содержании в растворе 30 мг/л и О: В = 1:4 достаточно трёх ступеней экстракции. При этом содержание галлия в экстракте составит около 120 мг/л. Дальнейшее концентрирование может быть достигнуто на стадии реэкстракции. В этих усло-

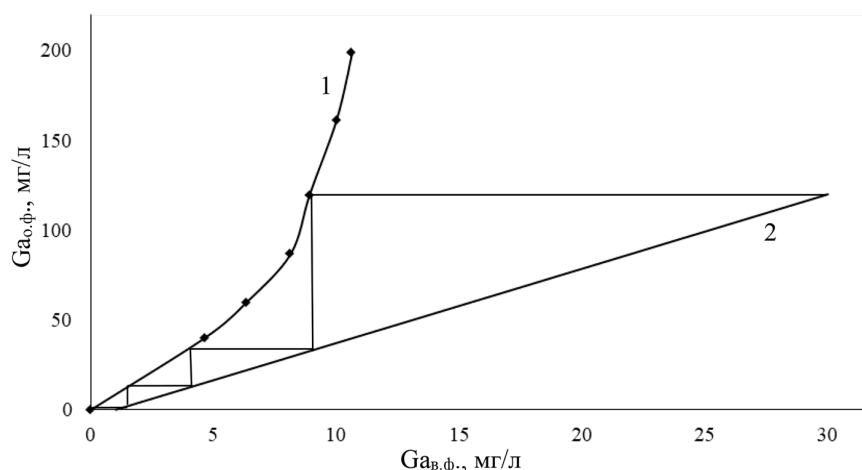


Рис. 3. Изотерма экстракции галлия Органическая фаза: 0,4 М П2ЭГФНК в керосине Водная фаза, г/л: 0,050 Ga; 88,08 Zn; 30 H₂SO₄. O: B ≠ const 1 – изотерма экстракции, 2 – рабочая линия

Fig. 3. Gallium extraction isotherm Organic phase: 0,4 M P2EHPNA in kerosene Aqueous phase, g/l: 0,050 Ga; 88,08 Zn; 30 H₂SO₄. O: B ≠ const 1 – extraction isotherm, 2 – working line

виях извлечение галлия на экстракционном переделе составит около 97 %. Содержание цинка в экстракте при этом будет находиться на уровне 2,0 г/л.

Отмывка экстракта от цинка легко осуществляется раствором серной кислоты, а рекстракция галлия – растворами щавелевой кислоты [4].

Сорбция галлия

Кроме экстракции с П2ЭГФНК, рассматривалось извлечение галлия сорбцией на ионитах различного строения (рис. 4–5).

Как видно из рис. 4 (кривые 1–3), сорбция галлия достаточно эффективно проходит со всеми ионитами, однако наилучшие показатели получены с ионитом Seplite® LSC 750 – слабая кислотная, макропористая, хелатирующая смола с аминофосфоновой кислотной группой. Повышенная сорбция этим ионитом обусловлена, по-видимому, образованием хелатных циклов за счёт комбинации атомов галлия, азота и кислорода фосфоновой кислоты. Порядок сорбируемости Ga ионитами следующий: Seplite® LSC 750 > **MM 2026** > Seplite® LSC 738. При этом имело место достаточно низкое извлечение цинка (кривые 4–6), особенно при повышенной кислотности.

Из рисунков видно, что данные смолы способны не только извлекать галлий, но и эффективно отделять галлий от цинка (рис. 5), где представлены коэффициенты разделения этих металлов ($\beta_{\text{Ga/Zn}}$) в зависимости от кислотности водной фазы. Как и ранее, при разделении наилучшие показатели получены с ионитом Seplite® LSC 750, где $\beta_{\text{Ga/Zn}}$ были равны 660–720.

Очевидно, что эти иониты представляют несомненный интерес для выделения галлия из цинковых растворов. Цинк из ионитов может быть десорбирован серной кислотой (150–200 г/л H₂SO₄), а галлий – растворами щавелевой кислоты (2–3 % H₂C₂O₄) или щёлочи.

Таким образом, и П2ЭГФНК, и вышеисследованные иониты могут быть использованы для выделения галлия из цинковых растворов, однако, по нашему мнению, применение поли(2-

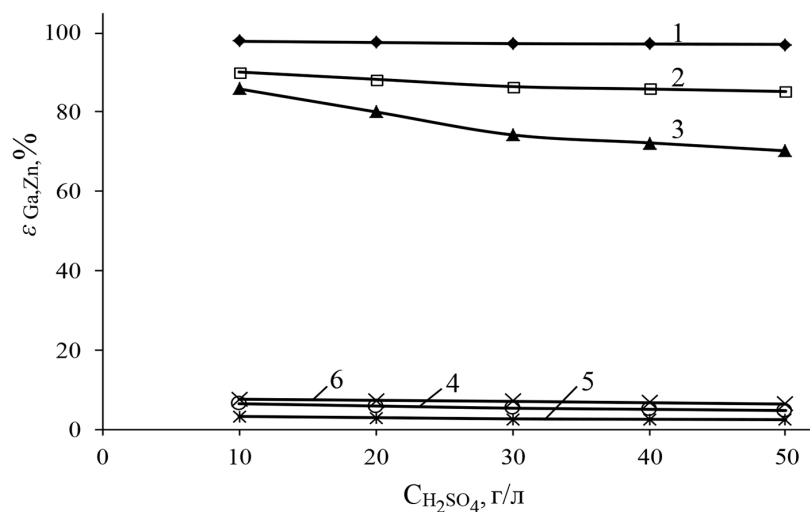


Рис. 4. Сорбция галлия из сернокислых растворов ионитами различного строения Водная фаза, г/л: 0,05 Ga; 87,75 Zn; переменное содержание серной кислоты Иониты: 1, 4 – Seplite® LSC 750; 2, 5 – **MM 2026**; 3, 6 – Seplite® LSC 738; 1–3 – Ga; 4–6 – Zn

Fig. 4. Gallium sorption from sulfuric acid solutions by ion exchangers of different structures Aqueous phase, g/l: 0,05 Ga; 87,75 Zn; variable sulfuric acid content Ion exchangers: 1, 4 – Seplite® LSC 750; 2, 5 – **MM 2026**; 3, 6 – Seplite® LSC 738; 1–3 – Ga; 4–6 – Zn

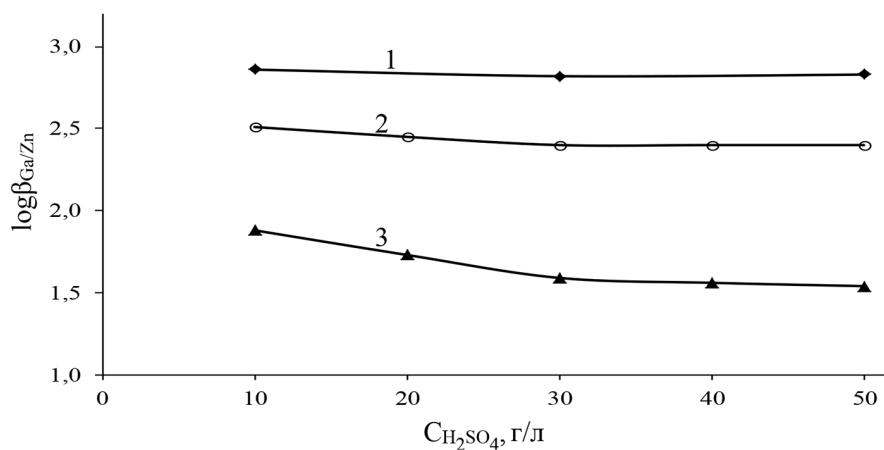


Рис. 5. Разделение галлия и цинка с различными ионитами Иониты: 1 – Seplite® LSC 750; 2 – **MM2026**; 3 – Seplite® LSC 738 Водная фаза: состав представлен на рис. 4

Fig. 5. Separation of gallium and zinc with different ion exchangers Ion exchangers: 1 – Seplite® LSC 750; 2 – **MM2026**; 3 – Seplite® LSC 738

этилгексил)фосфонитрильной кислоты предпочтительнее, поскольку в этих системах кинетика экстракции галлия намного лучше, чем с ионитами, возможно получение концентрированных по галлию реэкстрактов, что затруднено при сорбции галлия и др.

Заключение

В работе показана возможность извлечения галлия из сернокислых растворов цинкового производства как экстракцией, так и сорбционными методами. В качестве экстрагента использовалась поли(2-этилгексил)фосфонитрильная кислота (П2ЭГФНК), а в качестве сорбентов Seplite® LSC 75G0, **MM2026** и Seplite® LSC 738.

Наибольший интерес для извлечения галлия представляет П2ЭГФНК, а также ионит Seplite® LSC 750 (макропористая, хелатирующая смола с аминокислотной группой), показавшие высокие коэффициенты разделения Ga-Zn.

Список литературы / References

- [1] Семенов А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Тананаев И.Г. О возможности попутного извлечения галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы* 2023. Выпуск 4(120), С. 67–82. [Semenov A. A., Ukhov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Ivanets D. V., Tananaev I. G. On the possibility of concomitant extraction of gallium during indium extraction from zinc production solutions. *Issues of Atomic Science and Technology. Series: Materials Science and New Materials* 2023. Vol. 4(120), P. 67–82 (In Russ.).]
- [2] Левин И.С., Балакирева Н.А., Ворсина И.А. Экстракция галлия алкилфосфорными кислотами. *ЖНХ, 1968*, Т. XIII, Вып. 3, С. 857–863 [Levin I. S., Balakireva N. A., Vorsina I. A. Extraction of gallium with alkylphosphoric acids. *Journal of Inorganic Chemistry* 1968, Vol. XIII, No. 3, P. 857–863 (In Russ.).]
- [3] Гейдаров А.А., Тагиева Л.Т., Теймурова Э.А., Гулиева А.А., Алышанлы Г.И. Жидкостная экстракция галлия (III) из сернокислых растворов ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в керосине. *Проблемы химии* 2019, № 2(17). С. 332–338 [Heydarov A. A., Tagieva L. T., Teymurova E. A., Gulieva A. A., Alyshanly G. I. Liquid extraction of gallium (III) from sulfuric acid solutions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene. *Problems of Chemistry* 2019, No. 2, (17), P. 332–338 (In Russ.).]
- [4] Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А. Экстрагенты для извлечения галлия из сернокислых цинковых растворов. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2025, 18(3). С. 445–454 [Fleitlikh I. Yu., Grigorieva N. A. Extractants for the Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2025, 18(3). P. 445–454 (In Russ.).]
- [5] Ласкорин Б.Н., Ульянов В.С., Свиридова Р.А. Экстракционные свойства алкилфосфорных кислот. *Сборник статей «Экстракция»*, 1962, М. «Атомиздат», 171–187 [Laskorin B. N., Ulyanov V. S., Sviridova R. A. Extraction properties of alkyl phosphoric acids. *Book of articles «Extraction»*, 1962, Moscow «Atomizdat». P. 171–187 (In Russ.).]
- [6] Tiang R., Zou J., Zhou L. New technology for indium, germanium and gallium recovery in an electrolytic zinc plant. 1984, Inter. Conf. Kunming, London, P. 615–625.
- [7] Бусыгина Н.С., Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М. Закономерности экстракции индия и галлия из кислых сульфатных растворов фосфорорганическими кислотами. *Современные наукоемкие технологии* 2005. № 3. С. 34–35. [Busygina N. S., Travkin V. F., Glubokov Yu. M. Regularities of extraction of indium and gallium from acidic sulfate solutions by organophosphorus acids. *Modern science-intensive technologies* 2005. Vol. 3. P. 34–35 (In Russ.).]

[8] Koshimoto A., Oshima T., Ohto K., Baba Y. Synthesis of Phosphonic Acid Extractants and Selective Extraction of In(III) and Ga(III) from Acidic Media Containing Zn(II). *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 2011. Vol. 18. P. 137–147.

[9] Гейдаров А.А. Экстракционное выделение галлия (III) из кислых сульфатных растворов первичными аминами. *Журнал прикладной химии* 2008, Т. 81, № 12. С. 1971–1974. [Geidarov A. A. Extraction of gallium (III) from acidic sulfate solutions with primary amines. *Journal of Applied Chemistry* 2008, Vol. 81, No. 12. P. 1971–1974 (In Russ.)].

[10] Кудрявский Ю.П., Спиридонов Е.И., Смирнов А.Л. Ионообменное отделение галлия от сопутствующих элементов. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1975, Т. 18, № 7. С. 1171–1176. [Kudryavskiy Yu.P., Spiridonov E.I., Smirnov A.L. Ion-exchange separation of gallium from accompanying elements. *Izvestiya VUZ. Chemistry and chemical technology*. 1975, Vol. 18, No. 7. P. 1171–1176 (In Russ.)].

[11] Кудрявский Ю.П., Казанцев Е.И., Спиридонов Е.И. О поведении гидролизированных ионов галлия на катионитах. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1973, Т. 16, № 11. С. 1660–1663 [Kudryavsky Yu.P., Kazantsev E. I., Spiridonov E. I. On the behavior of hydrolyzed gallium ions on cation exchangers. *Izvestiya VUZ. Chemistry and chemical technology*. 1973, Vol. 16, No. 11. P. 1660–1663 (In Russ.)].

[12] Казанцев Е.И., Смирнов А.Л. Переработка некоторых отходов цветной металлургии. *Комплексное использование минерального сырья*. 1978, № 3. С. 44–48 [Kazantsev E.I., Smirnov A.L. Processing of some wastes of non-ferrous metallurgy. *Complex use of mineral raw materials*. 1978, No. 3. P. 44–48 (In Russ.)].

[13] Абакумова Е.В., Свирский И.А., Титова С.М. Влияние кислотности раствора при сорбционном извлечении галлия. 2020, XXX Российская научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. С. 352 [Abakumova E. V., Svirsky I. A., Titova S. M. Effect of solution acidity during sorption extraction of gallium. *XXX Russian Scientific Conference “Problems of Theoretical and Experimental Chemistry” 2020*. Ekaterinburg. P. 352 (In Russ.)].

[14] Qi M., Zhu M., Chen H., Liu Yun., Lin Z. Separation of gallium from acid leachates of zinc smelting slag by tartaric acid coordinated complexation and anion-exchange. *Hydrometallurgy* 2026, V. 239, 106581.

[15] Петрова А.В., Палант А.А. Влияние температуры на экстракцию скандия фосфорорганическими экстрагентами из сернокислых растворов. 1995, ЖНХ, Т. 40, № 7, С. 1225–1228 [Petrova A. V., Palant A. A. Effect of temperature on the extraction of scandium with organophosphorus extractants from sulfuric acid solutions. *Journal of Inorganic Chemistry* 1995, Vol. 40, No. 7. P. 1225–1228 (In Russ.)].



Inorganic Chemistry

Неорганическая химия

EDN: UPFQDN

УДК 661.882.222

Evaluation of the Leaching Capacity of Aqueous Solutions of Titanium Tetrachloride in the Processing of Large-Tonnage Mineral Raw Materials

Evgenii N. Kuzin*

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation*

Received 22.09.2025, received in revised form 04.02.2026, accepted 10.02.2026

Abstract. The implementation of the closed-loop ecology concept highlights the need to develop new, highly efficient technologies for processing large-scale inorganic waste. The search for new highly efficient leaching agents is a separate but highly promising area of inorganic synthesis technology, particularly in the organization of valuable component extraction processes. Quartz-leucoxene concentrate is a relatively unclaimed, large-scale product of shale oil production at the Yarega oil and titanium field, yet an economically feasible technology for its comprehensive processing still lacks. As part of this study, the potential use of substandard aqueous TiCl_4 solutions obtained during the selective chlorination of quartz-leucoxene concentrate or its byproducts was assessed as a leaching agent in the processing of large-scale mineral waste (raw materials) such as metallurgical scale, brucite-containing refractory waste, and nepheline concentrate to produce innovative complex titanium-containing coagulants was assessed. It was demonstrated that aqueous TiCl_4 solutions are superior to aqueous HCl solutions of equivalent concentration in their reactivity with these samples. The extraction rate of iron, magnesium, and aluminum compounds from the corresponding wastes was, on average, 7–12 % higher than with aqueous HCl solutions. Reaction mixtures based on TiCl_4 heated up more intensely, and the leaching reaction proceeded, on average, 25 % faster. It has been hypothesized that the increased reactivity of TiCl_4 aqueous solutions is due to the wide range of intermediate products of titanium tetrachloride hydrolysis. The data obtained in these experiments will significantly expand the scope of inorganic synthesis, producing a wide range of titanium-containing products (catalysts, sorbents, coagulants, etc.).

Keywords: titanium tetrachloride solutions, nepheline, metallurgical scale, brucite-containing waste.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: kuzin.e.n@muctr.ru

Citation: Kuzin E.N. Evaluation of the Leaching Capacity of Aqueous Solutions of Titanium Tetrachloride in the Processing of Large-Tonnage Mineral Raw Materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 116–127. EDN: UPFQDN



Оценка выщелачивающей способности водных растворов тетрахлорида титана в процессах переработки крупнотоннажного минерального сырья

Е. Н. Кузин

*Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева
Российская Федерация, Москва*

Аннотация. Реализация концепции экологии замкнутого цикла актуализирует необходимость разработки новых, высокоэффективных технологий переработки крупнотоннажных, неорганических отходов. Поиск новых высокоэффективных выщелачивающих реагентов – отдельное, но крайне перспективное направление технологии неорганического синтеза и, в частности, организации процессов извлечения ценных компонентов. Кварц-лейкоксеновый концентрат – относительно невостребованный, крупнотоннажный продукт добычи сланцевой нефти на Ярегском нефтетитановом месторождении, при этом до сих пор не существует экономически целесообразной технологии его комплексной переработки. В рамках проделанной работы проведена оценка возможности использования некондиционных водных растворов TiCl_4 , получаемых в процессе селективного хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата или продуктов его переработки в качестве выщелачивающего реагента в процессах переработки крупнотоннажных, минеральных «отходов» (сырья), таких как металлургическая окалина, бруситсодержащий отход производства огнеупоров и нефелиновый концентрат с получением инновационных комплексных титансодержащих коагулянтов. Доказано, что по своей реакционной способности в отношении указанных образцов водные растворы TiCl_4 превосходят водные растворы HCl эквивалентной концентрации. Степень извлечения соединений железа, магния и алюминия из соответствующих им отходов была в среднем на 7–12 % выше по сравнению с водными растворами HCl . Реакционные смеси на основе TiCl_4 интенсивнее разогревались, а реакция выщелачивания протекала в среднем на 25 % быстрее. Сформулировано предположение, что повышенная реакционная способность водных растворов TiCl_4 обусловлена широким спектром промежуточных продуктов гидролиза тетрахлорида титана. Полученные в рамках экспериментов данные позволят существенно расширить направления неорганического синтеза с получением широкого спектра титансодержащих продуктов (катализаторы, сорбенты, коагулянты и пр.).

Ключевые слова: растворы тетрахлорида титана, нефелин, металлургическая окалина, бруситсодержащий отход.

Цитирование: Кузин Е. Н. Оценка выщелачивающей способности водных растворов тетрахлорида титана в процессах переработки крупнотоннажного минерального сырья. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 116–127. EDN: UPFQDN

Введение

Вопросам переработки крупнотоннажных минеральных «отходов» – относительно невос- требованных побочных продуктов горнодобывающей и химической отраслей промышленности, уделяется все больше внимания. Реализация экономики замкнутого цикла требует неординарных подходов к производству постоянно расширяющегося спектра инновационных неорганических продуктов [1–3].

Широкий диапазон неорганических отходов, таких как фосфогипс, вскрышные породы и др., является ценным сырьевым источником, однако ввиду недостаточного уровня развития науки и техники не имеют полноценной технологии их переработки. Отдельно необходимо выделить группу металлсодержащих отходов (красный шлам, окалина, нефелиновый концентрат, бруситсодержащий отход), которые могут быть использованы в качестве прекурсора для получения разнообразных неорганических продуктов (коагулянты, катализаторы, сорбенты и пр.).

Традиционные технологии переработки минеральных отходов условно можно разделить на пиро-и гидрометаллургические. Пирометаллургию или спекание применяют для переработки (активации/извлечения) трудно вскрываемых продуктов, таких как кварц-лейкоксеновый концентрат, титановые и ванадиевые шлаки. Гидрометаллургию применяют для переработки химически активного сырья, такого как диопсид, серпентинит, нефелин и пр. Ряд отходов, таких как металлургическая окалина и красный шлам, в зависимости от целевого продукта могут быть переработаны по обеим представленным технологиям [4–5].

Одним из наиболее перспективных направлений переработки подобных отходов является получение комплексных коагулянтов, демонстрирующих высокую эффективность в процессах очистки сточных вод различного происхождения [4, 6]

Относительно недавно появилась информация о высокой химической активности водных растворов тетрахлорида титана в отношении ряда оксидов алюминия и железа [7]. Предлагаемый процесс позволяет получать растворы высокоэффективных комплексных титансодержащих коагулянтов.

Основной целью данной работы является оценка возможности использования некондиционных водных растворов тетрахлорида титана в качестве выщелачивающего агента для переработки металлсодержащих крупнотоннажных неорганических отходов с получением инновационных комплексных титансодержащих коагулянтов.

Материалы и методы исследования

Водные растворы тетрахлорида титана были получены из двух технологических процессов:

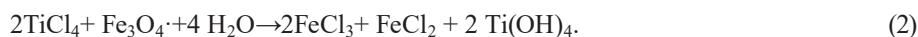
- 1–15 % – растворы тетрахлорида титана от этапа мойки оборудования и улавливания отходящих газов шахтного хлоратора;

- 20–50 % – некондиционные растворы тетрахлорида титана полученные хлорированием кварц-лейкоксового концентрата (хвосты ректификации).

Высокая скорость гидролиза и наличие примеси хлоридов алюминия, железа и кремния не позволяют использовать данные растворы для производства пигментного диоксида титана, а необходимость их обезвреживания и утилизации оказывает негативный эффект на экономическую составляющую процесса переработки.

В качестве объектов для оценки выщелачивающей способности водных растворов тетрахлорида титана были выбраны следующие отходы.

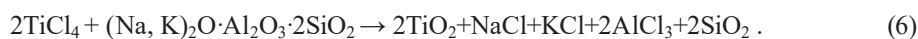
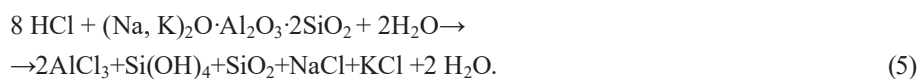
1. Металлургическая окалина процесса термообработки стальных деталей. Реакции взаимодействия металлургической окалины и выщелачивающих реагентов представлены уравнениями (1)–(2). Основными направлениями применения полученных растворов являются процессы коагуляционной очистки сточных вод, процессы получения железо-, титансодержащих коагулянтов, катализаторов и адсорбентов [8–12].



2. Бруситсодержащий отход производства огнеупоров. Реакции взаимодействия бруситсодержащего отхода и выщелачивающих реагентов представлены уравнениями (3)–(4). Основными направлениями применения полученных растворов являются процессы синтеза комплексных коагулянтов, диэлектрических и оптических материалов, катализаторов и пр. [13–18].



3. Нефелиновый концентрат – побочный продукт добычи апатита на Кольском месторождении (29 % – Al_2O_3 , 10 % – $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$, 53 % – SiO_2 и до 8 % др. примесей). Реакции взаимодействия нефелина и выщелачивающих реагентов представлены уравнениями (5)–(6). Основными направлениями применения полученных растворов являются процессы очистки воды (комплексные коагулянты) и получения компонентов керамики с аномальными коэффициентами теплового расширения [19–21].



Навески «отходов» предварительно измельчали (40–75 мкм) и обрабатывали водными растворами тетрахлорида титана различной концентрации без дополнительного подвода тепла при соотношении Т: Ж 1:100 и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Через заданные условиями эксперимента промежутки времени отбирали пробу, декантировали (фильтровали) и осветленный, маточный раствор анализировали на содержание основных компонен-

тов. В качестве эталонного реагента использовали растворы соляной кислоты эквивалентной концентрации. Эквивалентную концентрацию соляной кислоты считали исходя из предположения о 100 % гидролизе TiCl_4 по реакции (7).



Определение содержания алюминия, магния и железа в кислых, титансодержащих растворах, а также все эксперименты по выщелачиванию проводили на кафедре промышленной экологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева методом атомно-эмиссионной спектроскопии с магнитной плазмой на приборе «Спектроскай» (Королев, Россия) [22–23],

Результаты и их обсуждение

Химический состав исходных образцов «отходов», использованных в экспериментах, представлен в табл. 1 [24].

Таблица 1. Химический состав исходных образцов «отходов»

Table 1. Chemical composition of the original waste samples

	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$	Др.
Металлургическая окалина	–	0,45	–	–	97,6	–	1,95
Бруситсодержащий отход	5,1	15,6	75,1	2,4	0,9	0,3	0,6
Нефелиновый концентрат	29,4	44,8	0,2	1,2	1,9	18,4	4,1

На рис. 1А и Б представлены данные по эффективности извлечения соединений железа и металлургической окалины водными растворами тетрахлорида титана и соляной кислотой.

Из представленных на рис. 1А данных хорошо видно, что максимальная степень извлечения ионов железа (99 %) была характерна для 50 %-го TiCl_4 и эквивалентной 38 %-й HCl (график 1Б). Важно отметить, что время процесса перехода соединений железа в раствор при использовании водного раствора тетрахлорида титана было на 25 % меньше (15 и 20 минут соответственно для TiCl_4 и HCl).

В процессе извлечения соединений железа наблюдался самопроизвольный разогрев реакционной смеси: 5–71 °С для растворов TiCl_4 и 4–63 °С для растворов HCl соответственно. Увеличение интенсивности саморазогрева реакционной смеси можно объяснить повышенной активностью водных растворов тетрахлорида титана (в том числе полупродуктов гидролиза), в сравнении с соляной кислотой и повышенной скоростью протекания экзотермических реакций между отдельными компонентами. Проведение аналогичных реакций в условиях поддержания постоянной температуры (термостатированные 23 °С) продемонстрировало аналогичные результаты: тетрахлорид титана более интенсивно растворяет оксид железа.

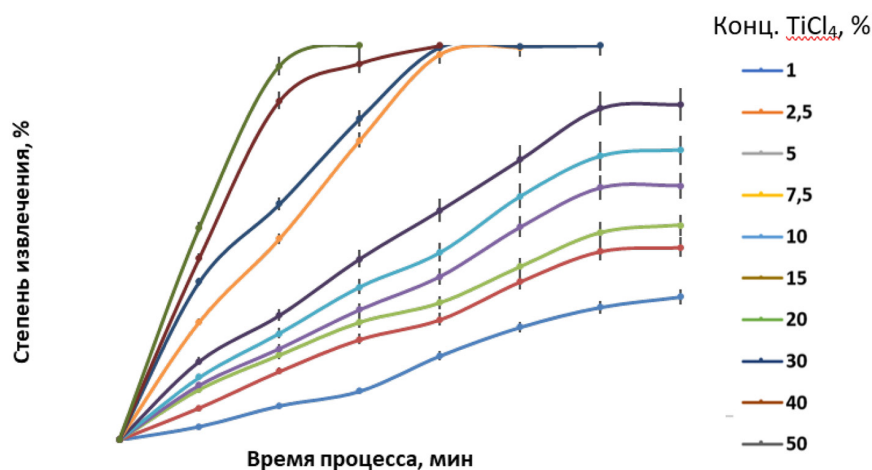
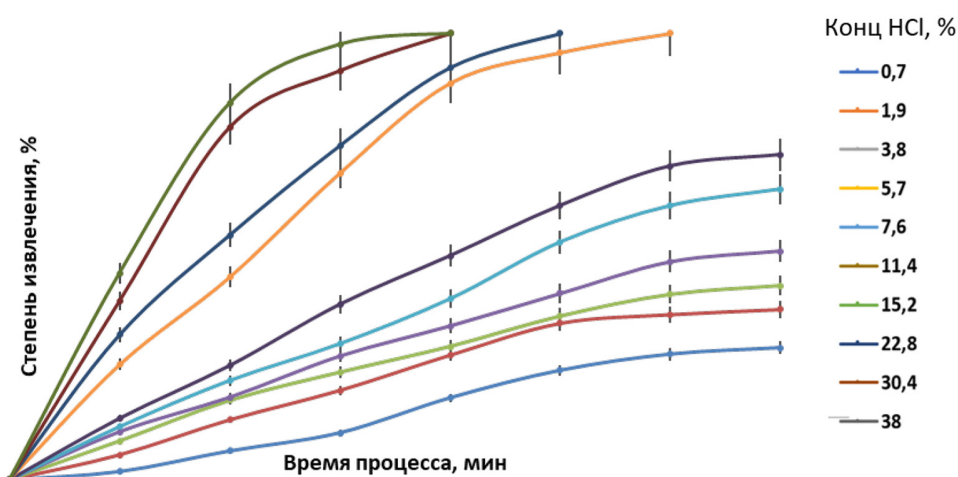
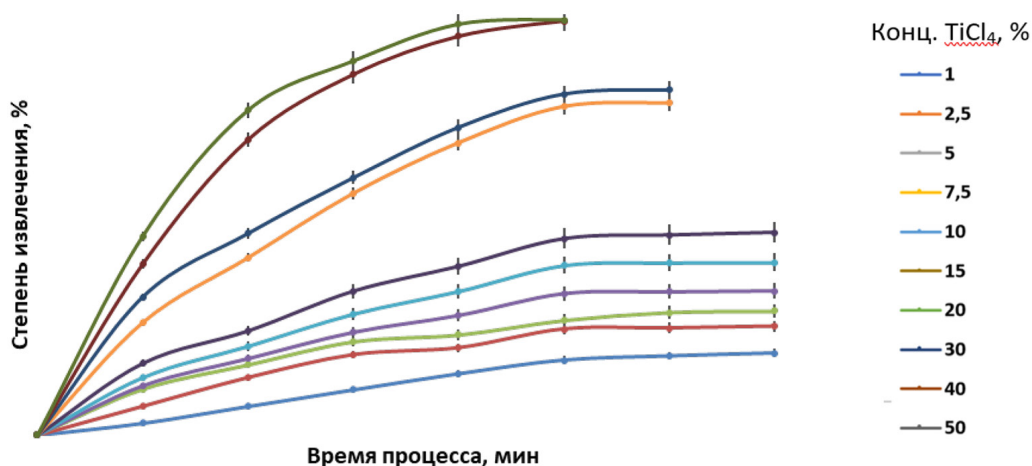
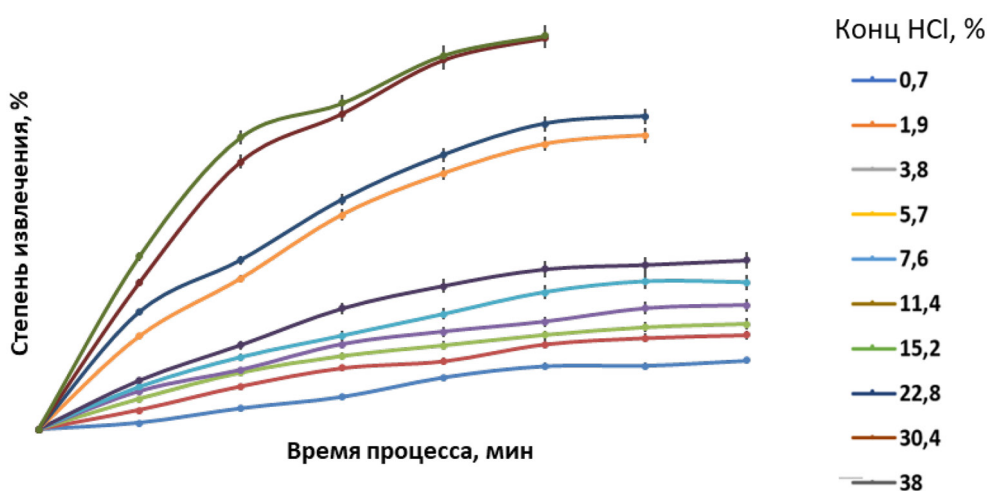
Рис. 1А. Эффективность извлечения соединений Fe из окарины растворами TiCl_4 Fig. 1A. Efficiency of extraction of Fe compounds from scale using TiCl_4 solutions

Рис. 1Б. Эффективность извлечения соединений Fe из окарины растворами HCl

Fig. 1B. Efficiency of extraction of Fe compounds from scale with HCl solutions

На следующем этапе экспериментов бруситсодержащий отход обрабатывали в аналогичных условиях. Результаты эксперимента представлены на рис. 2А и Б.

Сопоставляя результаты, представленные на рис. 2А и 2Б, видно, что процесс выщелачивания соединений магния имеет аналогичные соединениям железа зависимости. Время выщелачивания (для 50 %-го TiCl_4) составило 12,5 минуты при эффективности 97 % и 92 % для 38 %-го раствора HCl (при 15 минутах эффективность извлечения магния раствором HCl – 95 %). Рост температуры реакционной смеси составил 3–28 °С для растворов TiCl_4 и 1–24 °С растворов HCl соответственно. Полученные результаты подтверждают выдвинутую ранее гипотезу о повышенной активности водных растворов тетрахлорида титана по сравнению с растворами соляной кислоты эквивалентной концентрации.

Рис. 2А. Эффективность извлечения соединений Mg из бруситсодержащего отхода растворами TiCl_4 Fig. 2A. Efficiency of extraction of Mg compounds from brucite-containing waste using TiCl_4 solutionsРис. 2 Б. Эффективность извлечения соединений Mg из бруситсодержащего отхода растворами HCl Fig. 2 B. Efficiency of extraction of Mg compounds from brucite-containing waste with HCl solutions

Заключительным этапом исследований стала оценка эффективности извлечения соединений алюминия из нефелинового концентрата. Полученные в результате эксперимента данные представлены на рис. 3А и Б.

Процессы обработки нефелинового концентрата кислыми реагентами при концентрации выше 10 % приводили к быстрому гелированию системы (менее 1 минуты) за счет процессов полимеризации активной кремниевой кислоты. Гелировавшие системы растворяли в воде и анализировали аналогично предыдущим экспериментам. При работе с низкоконтцентрированными системами степень извлечения 1 %-ым TiCl_4 составила 27 и 21 % для эквивалентного раствора соляной кислоты. Рост температуры реакционной смеси составил $23 + (5-59)^\circ\text{C}$ для растворов TiCl_4 и $23 + (3-45)^\circ\text{C}$ для растворов HCl соответственно.

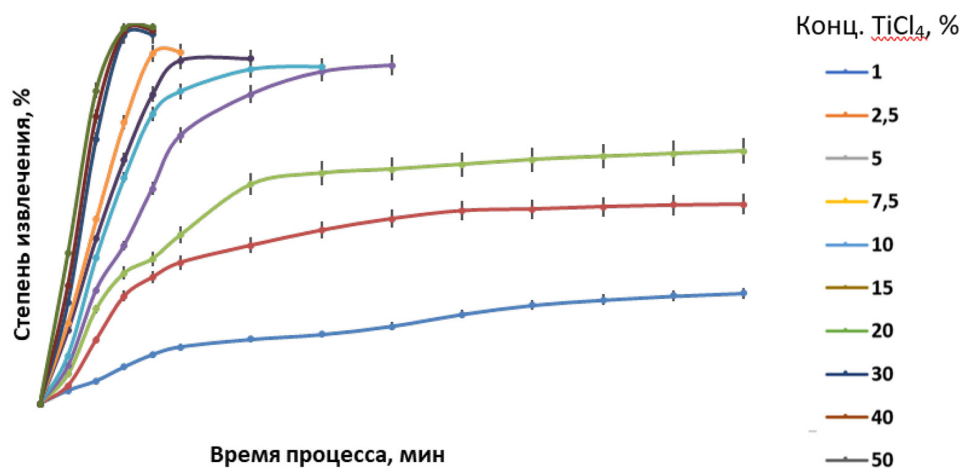
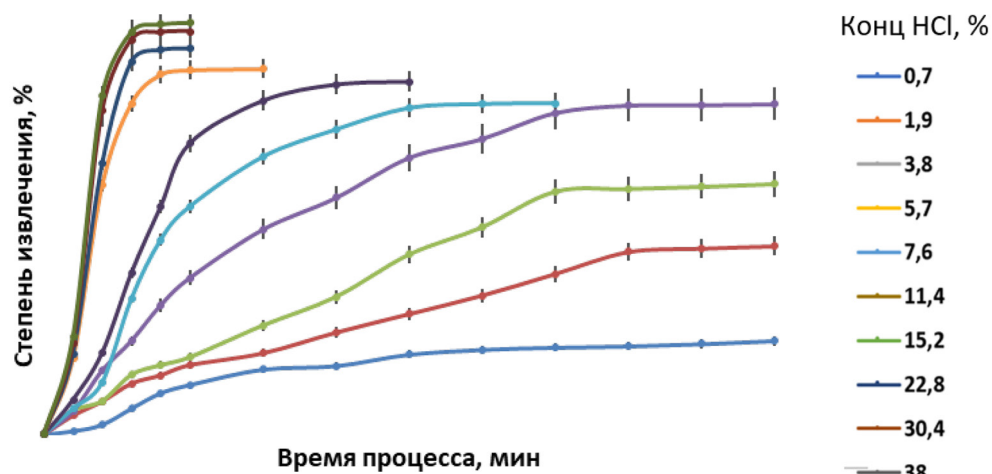
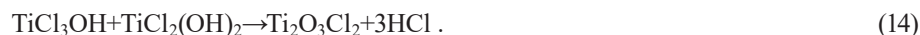
Рис. 3А. Эффективность извлечения соединений Al из нефелинового концентрата растворами TiCl_4 Fig. 3A. Efficiency of extraction of Al compounds from nepheline concentrate using TiCl_4 solutions

Рис. 3Б. Эффективность извлечения соединений Al из нефелинового концентрата растворами HCl

Fig. 3B. Efficiency of extraction of Al compounds from nepheline concentrate with HCl solutions

Сопоставляя экспериментальные данные, видно, что по своей химической активности водные растворы тетрахлорида титана превосходят растворы соляной кислоты эквивалентной концентрации. Данное явление обусловлено широким спектром продуктов гидролиза тетрахлорида титана реакции (8)–(14) [25–30].





Полученные растворы являются комплексными титансодержащими коагулянтами. Оценку коагуляционной эффективности проводили в сравнении с традиционными коагулянтами на основе хлоридов алюминия, железа и магния. В качестве объекта исследования была использована вода хвостохранилища с содержанием взвешенных веществ 1943 мг/дм³, pH 5,8. Определение содержания взвешенных веществ проводили на портативном турбидиметре-мутномере HANNA98703 (USA). Полученные результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка коагуляционной эффективности полученных реагентов

Table 2. Evaluation of the coagulation efficiency of the obtained reagents

Образец коагулянта	Доза коагулянта, мг(Ме _х O _у)/дм ³						
	0	5	10	15	20	25	30
ТХТ*-Окалина	1943	583	215	26	8,3	5,5	5,2
ТХТ*-Бруситсодержащий отход	1943	890	375	45	23	8,9	8,6
ТХТ*-Нефелин	1943	512	184	18,1	7,4	3,6	3,5
HCl-Окалина	1943	714	326	59	14,5	6,6	6,2
HCl-Бруситсодержащий отход	1943	1068	450	54	28	10,7	10,3
HCl-Нефелин	1943	614	264	22	8,88	4,32	4,2
Хлорид железа (III)	1943	759	317	55	22,7	6,1	5,9
Хлорид магния (III)	1943	1580	986	280	94	45	21,9
Хлорид алюминия (III)	1943	1289	513	114	59	16	10,5

*ТХТ – 20 %-ный водный раствор тетрахлорида титана.

Из данных табл. 2 хорошо видно, что комплексные титансодержащие коагулянты, полученные из отходов, превосходят по своей эффективности традиционные реагенты (хлориды алюминия, железа и магния), а также растворы, полученные при использовании в качестве щелачивающего реагента соляную кислоту. Данное явление обусловлено влиянием соединений титана, оказывающих флокуляционное воздействие (процессы полимеризации и поликонденсации частично гидролизированных форм титана), а также процессами нейтрализационной коагуляции (зародышеобразование) [6, 26, 27].

Важно отметить, что коагулянты, полученные из отходов, обработанных соляной кислотой, также превосходили традиционные реагенты, что обусловлено многокомпонентностью отхода (наличие нескольких металлов) и образованием более широкого спектра продуктов гидролиза. Максимальная эффективность коагулянтов на основе нефелина обусловлено дополнительным эффектом от активной кремниевой кислоты, выполняющей роль флокулянта.

Заключение

В рамках проделанной работы исследована реакционная способность некондиционных водных растворов тетрахлорида титана в отношении трех промышленных «отходов»: металлургической окалины, бруситсодержащего отхода и нефелинового концентрата.

Установлено, что время извлечения основных компонентов (железо, магний, алюминий) при использовании в качестве выщелачивающих агентов водных растворов тетрахлорида титана в среднем на 15–25 % ниже, по сравнению с выщелачиванием эквивалентными по концентрации растворами соляной кислоты. Степень извлечения основных компонентов из всех исследуемых образцов при использовании водных растворов тетрахлорида титана была в среднем на 7–12 % по сравнению с растворами соляной кислоты эквивалентной концентрации.

Определено, что саморазогрев реакционных смесей на основе водных растворов тетрахлорида титана был более интенсивным по сравнению с растворами соляной кислоты. Данное явление и увеличение степени извлечения основных компонентов из «отходов» можно объяснить высокой реакционной способностью промежуточных продуктов гидролиза соединений титана.

Доказано, что полученные в процессе обработки минеральных отходов некондиционными водными растворами тетрахлорида титана реагенты по своей коагуляционной эффективности превосходят традиционные коагулянты. Учитывая тот факт, что прекурсоры для синтеза коагулянтов являются отходами, стоимость получаемых реагентов будет существенно ниже стоимости аналогов.

Список литературы / References

- [1] Тарасова Г.И. Проблема утилизации крупнотоннажных отходов промышленности Белгородской области. *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2015. В. 11–1. С. 247–252. [Tarasova G. I. The problem of recycling large-tonnage industrial waste of the Belgorod region. *Actual problems of humanitarian and natural sciences*. 2015. V. 11–1. P. 247–252 (In Russ.)]
- [2] Оразалина К. Н., Фрейман Г.Г. Актуальность проведения эколого-технологической оценки состава и свойств крупнотоннажных отходов ГМК в Казахстане. *Геология и охрана недр*. 2018. № 4(69). С. 58–62 [Orazalina K. N., Freiman G. G. Relevance of the ecological and technological assessment of the composition and properties of large-tonnage waste of the mining and metallurgical complex in Kazakhstan. *Geology and conservation of mineral resources*. 2018. No. 4(69). P. 58–62 (In Russ.)]
- [3] Белоногова Ю.О., Ощепкова А.З., Сомова Т.Н. Методология включения крупнотоннажных промышленных отходов в региональные программы по экономике замкнутого цикла. *Проблемы региональной экологии*. 2024. В. 5. С. 62–71. [Belonogova Yu.O., Oshchepkova A.Z., Somov T.N. Methodology for including large-tonnage industrial waste in regional programs for a closed-loop economy. *Problems of regional ecology*. 2024. Vol. 5. P. 62–71 (In Russ.)]
- [4] Khanna R., Konyukhov Y., Zinoveev D., Jayasankar K., Burmistrov I., Kravchenko M., Mukherjee P. S. Red mud as a secondary resource of low-grade iron: a global perspective. *Sustainability* 2022. 14. 1258. <https://doi.org/10.3390/su14031258>
- [5] Валуев Д. В., Гизатулин Р.А. Технологии переработки металлургических отходов. Томск. НИТПУ, 2012. 196 с. [Valuev D. V., Gizatulin R. A. Technologies for processing metallurgical waste. Tomsk: NITPU, 2012. 196 p. (In Russ.)]

- [6] Kuzin E. Synthesis and Use of Complex Titanium-Containing Coagulant in Water Purification Processes. *Inorganics*. 2025. V. 13(1). № 9. <https://doi.org/10.3390/inorganics13010009>
- [7] Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Hydrolysis and Chemical Activity of Aqueous TiCl_4 Solutions. *Inorg Mater*. 2019. V. 55. P. 834–837
- [8] Bullen J.C., Kenney J.P., Fearn S., Kafizas A., Skinner S., Weiss, D.J. Improved accuracy in multicomponent surface complexation models using surface-sensitive analytical techniques: Adsorption of arsenic onto a $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ multifunctional sorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 2020, 580, 834–849.
- [9] Yu L.; Peng X., Ni F., Li J., Wang D., Luan Z. Arsenite removal from aqueous solutions by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *J. Hazard. Mater.* 2013, 246, 10–17.
- [10] Babu C.M., Vinodh R., Sundaravel B., Abidov A., Peng M. M., Cha W. S., Jang H.-T. Characterization of reduced graphene oxide supported mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles and adsorption of As (III) and As (V) from potable water. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016, 62, 199–208.
- [11] D'Arcy M., Weiss D., Bluck M., Vilar R. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bi-composite. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 364, 205–212.
- [12] Smith Y.R., Raj K. J.A., Subramanian V. R., Viswanathan B. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2010, 367, 140–147.
- [13] Filipovic S, Obradovic N, Kosanovic D, Pavlovic V, Djordjevic A. Sintering of the mechanically activated MgO-TiO_2 system. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2013, 14: 31–34.
- [14] Lee YB, Park HC, Oh KD, Riley FL. Sintering and microstructure development in the system MgO-TiO_2 . *Journal of Materials Science*. 1998, 33. 4321–4325.
- [15] Song K, Jang I, Oh SG. Preparation of TiO_2 Double-Layer Films with Echinoid-Like Particles on Nanorods Array for Dye Sensitized Solar Cells. *Bull Korean Chem Soc.* 2013. 34, 355–356.
- [16] Photiphitak C, Rakkwamsuk P, Muthitamongkol P, Thanachayanont C. Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by MgO Coating on TiO_2 Electrodes. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2012. 6, 463–467.
- [17] Lopez T, Hernandez J, Gomez R, Bokhimi X, Boldu JL, et al. Synthesis and Characterization of $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ Mixed Oxides Prepared by the Sol-Gel Method. *Langmuir*. 1999, 15. 5689–5693.
- [18] Ashok CH, Venkateswara Rao K, Shilpa Chakra CH. Synthesis and Characterization of MgO/TiO_2 Nanocomposites. *J. Nanomed Nanotechnol.* 2015, 6: 329. doi:10.4172/2157-7439.1000329
- [19] Кручинина Н. Е., Кузин Е.Н. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки. *Цветные металлы*. 2016. 10, 8–13. [Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Obtaining of hardened forms of aluminiumsilicate coagulants and their use in water-purification and water treatment. *Tsvetnye Metall.* 2016, 10, 8–13. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01 (In Russ.)]
- [20] Fan K., Jiang W., Ruiz-Hervias J. et al. Effect of Al_2TiO_5 Content and Sintering Temperature on the Microstructure and Residual Stress of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. Ceramic Composites. *Materials*. 2021. V. 14(24). N 7624. <https://doi.org/10.3390/ma14247624>

- [21] Treetornkeerati P., Kitiwan M., Atong D. et al. Effect of h-BN as an additive on physical and mechanical properties of Al_2TiO_5 composite. Suranaree. *Journal of Science and Technology*. 2023. V. 30(5). N 030144(1–6).
- [22] Кучумов В. А., Шумкин С. С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co. *Науч.-техн. вед. СПбГПУ*. 2017. Т. 23, № 1. С. 219–225 [Kuchumov V. A., Shumkin S. S. Analysis of the chemical composition of the initial alloy in the production of permanent magnets from Sm-Co alloys. *Scientific and technical journal of St. Petersburg State Polytechnical University*. 2017. V. 23, No. 1. P. 219–225 (In Russ.)]
- [23] Кузин Е. Н. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации химического состава отходов сталеплавильного производства. *Черные металлы*, 2022 № 10. С. 79–82 [Kuzin E. N. Application of the method of atomic emission spectroscopy with microwave (magnetic) plasma in the processes of identifying the chemical composition of steelmaking waste. *Chernye Metally*. 2022. V. 10. P. 79–82 (In Russ.)]
- [24] Кузин Е. Н. Комплексные титансодержащие реагенты. Синтез и применение дис. ... докт. техн. наук: 2.6.7. ИГХТУ, Иваново, 2024 391 с. [Kuzin E. N. Complex titanium-containing reagents. Synthesis and application of diss. ... Doctor of Engineering Sciences: 2.6.7. IHTU, Ivanovo, 2024 391 p.]
- [25] Wang T. H., Navarrete-Lopez A., Li S. [et al.]. Hydrolysis of TiCl_4 : Initial steps in the production of TiO_2 . *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114, № 28. P. 7561–7570.
- [26] Xu J., Gong P., Qin X. Research on hydrolysis of TiCl_4 characteristic. *Petrochemical Industry Application*. 2009. V. 28(6). P. 13–15.
- [27] Park H. K., Kim D. K., Kim C. H. Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl_4 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. V. 80(3). P. 743–749.
- [28] Le Q., Yu S., Luo W. Particle Formation Mechanism of TiCl_4 Hydrolysis to Prepare Nano TiO_2 . *Appl. Sci*. 2023. V. 13, N 12213. <https://doi.org/10.3390/app132212213>
- [29] Lea Q., Yua S., Luob W. Conversion rate control of TiCl_4 hydrolysis to prepare nano TiO_2 . *Quim. Nova*. 2025. V. 48, No. 3. P. 1–6, 2025 <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20250054>
- [30] Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М., ИКЦ «Академкнига». 2007. 309 с. [Chemistry and technology of nanodispersed oxides. Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. M., ICC “Akademkniga”. 2007. 309 pp. (In Russ.)]

EDN: HYDYSY

УДК 546.05

Study of Physicochemical Properties and Bioactivity of Strontium-Modified Hydroxyapatite Obtained Under Microwave Exposure

Aleksandr S. Gigilev^{*a} and Natalya M. Korotchenko^b

^a*Saint Petersburg State Pediatric Medical University
Saint Petersburg, Russian Federation*

^b*Tomsk State University
Tomsk, Russian Federation*

Received 30.06.2025, received in revised form 24.02.2026, accepted 02.03.2026

Abstract. Samples of hydroxyapatite modified with strontium ions were synthesized. The amount of doped ions during the synthesis varied from 0.1 to 0.5 mol. The phases were identified and their crystallographic parameters were determined using X-ray phase and X-ray structural analysis. It was found that there is an isomorphic substitution of calcium ions by strontium ions in the samples of strontium-modified hydroxyapatite. The surface of the samples was studied using scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis and an assessment was made of the quantitative distribution of chemical elements on the surface: strontium is uniformly distributed over the surface of the synthesized samples. An assessment of the antibacterial properties in relation to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria was carried out. All samples have bactericidal properties.

Keywords: calcium phosphates, bioceramics, strontium-modified hydroxyapatite, X-ray phase analysis.

Citation: Gigilev A. S., Korotchenko N. M. Study of Physicochemical Properties and Bioactivity of Strontium-Modified Hydroxyapatite Obtained Under Microwave Exposure. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 128–137. EDN: HYDYSY



Изучение физико-химических свойств и биоактивности стронций-модифицированного гидроксиапатита, полученного в условиях микроволнового воздействия

А. С. Гигилев^а, Н. М. Коротченко^б

^аСанкт-Петербургский государственный педиатрический
медицинский университет

Российская Федерация, Санкт-Петербург

^бТомский государственный университет
Российская Федерация, Томск

Аннотация. Синтезированы образцы гидроксиапатита, модифицированного ионами стронция. Количество допированных ионов в ходе синтеза варьируется от 0,1 до 0,5 моль. Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа идентифицированы фазы и определены их кристаллографические параметры. Установлено, что имеет место изоморфное замещение ионов кальция ионами стронция в образцах стронций-модифицированного гидроксиапатита. Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследована поверхность образцов и дана оценка количественному распределению химических элементов на поверхности: стронций равномерно распределен по поверхности синтезированных образцов. Проведена оценка антибактериальных свойств в отношении к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Все образцы обладают бактерицидными свойствами.

Ключевые слова: фосфаты кальция, биокерамика, стронций-модифицированный гидроксиапатит, рентгенофазовый анализ.

Цитирование: Гигилев А. С., Коротченко Н. М. Изучение физико-химических свойств и биоактивности стронций-модифицированного гидроксиапатита, полученного в условиях микроволнового воздействия. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 128–137. EDN: HYDYSY

Введение

Современная медицина широко использует искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов. В зависимости от назначения материалов имплантаты на их основе, введенные в организм, должны постепенно заменяться живой тканью или функционировать в течение длительного периода времени. Химический состав, физико-химические характеристики и свойства поверхности имплантов определяют активность различных клеточных структур организма. Связь между физико-химическими свойствами поверхности имплантируемых материалов и клеточным ответом далеко не ясна. Недавно был проведен поиск новых биосовместимых материалов с наноструктурными параметрами [1]. Решение проблем в этой области приведет к созданию материалов нового поколения, которые можно более эффективно

и успешно вводить в организм человека в терапевтических целях. Среди большого количества предлагаемых материалов наиболее перспективными заменителями кости являются цементы на основе фосфатов кальция, поскольку их структура аналогична структуре костной ткани [2].

Стехиометрический гидроксипатит (ГА), используемый для создания композиционных материалов и использования в хирургической имплантологии, имеет некоторые недостатки: невысокая растворимость *in vivo* и низкие механические характеристики, что ограничивает его использование в виде индивидуального вещества. Отсюда появляются задачи, требующие решения на уровне научных исследований в области химии, физики и медицины.

Ионы стронция могут выступать ингибиторами резорбции, а также стимулировать пролиферацию остеобластов и формирование кости.

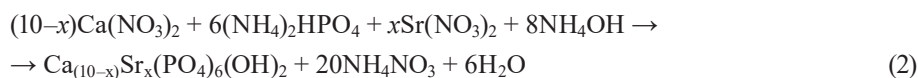
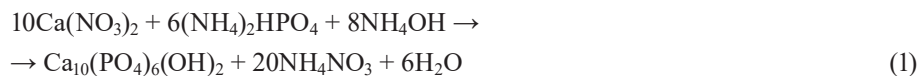
Поэтому при получении материалов для имплантатов важно учитывать два биохимических процесса, которые происходят в противоположных направлениях, когда имплантат вживляется в среду организма. С одной стороны, материал на основе фосфата кальция, подвергаясь процессам биорезорбции, является источником ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} , и поэтому полученный материал должен иметь необходимую скорость растворения в жидкостях организма. С другой стороны, участвуя в процессах адгезии тех же ионов в среде *in vivo*, материал способствует образованию нового костного вещества на его поверхности, что формулирует требование остеоиндуктивности. Соблюдение этого баланса позволит разработать материал, который в основном сочетает в себе эти два важных процесса – биоактивность и биорезорбируемость.

Сообщается [3, 4], что изотоп стронция с массовым числом 88 нетоксичен, даже в больших дозах в течение длительного времени. Стронций является одним из элементов, обнаруживаемых в костях и зубах. Также стронций – один из наиболее эффективных элементов для лечения остеопороза и других костных заболеваний [5]. Метод осаждения, метод гидролиза, метод реакции растворения и гидротермальные методы были использованы для приготовления стронций-замещенной керамики на основе фосфата кальция. Различная морфология, стехиометрия и уровень кристалличности были достигнуты в зависимости от техники и методов, используемых для процесса синтеза [6–8]. Исследования *in vitro* [9, 10] показали, что стронций усиливает репликацию клеток остеобластов и ингибирует активность остеокластов, а также усиливает пролиферацию и дифференцировку остеобластов [11–14].

Ренелат стронция используется в медицинской практике для лечения заболевания, при котором снижается прочность кости, – остеопороза. Доказано [15, 16], что ионы стронция стимулируют костеобразование и подавляют резорбцию костной ткани. Данные [17–18] показывают, что введение стронция в структуру ГА уменьшает резорбцию костной ткани и увеличивает ее образование. Авторы [19] предположили, что встраивание ионов Sr^{2+} в структуру ГА приводит к искажению кристаллической решетки и, как следствие, к повышению растворимости. Стронций-замещенный гидроксипатит (SrГА) имеет показатели некоторых механических свойств (прочность, модуль упругости и др.) более высокие, чем у незамещенного ГА [20]. Авторы [21] изучали поведение сплава Ti-6Al-4V с покрытием SrГА в SBF-растворе и отметили уже через трое суток образование фосфата кальция на поверхности.

Материалы и методы исследования

Синтез образцов ГА, SrГА проводили с соблюдением стехиометрического соотношения $\text{Ca/P} = 1,67$ ($(\text{Ca}+\text{Sr})/\text{P} = 1,67$). В основе синтеза лежат химические реакции, уравнения которых [22]:



Водный раствор нитрата кальция смешивали с раствором гидрофосфата аммония, концентрации солей в которых составляли 0,5 М и 0,3 М соответственно. Для синтеза SrГА необходимые навески нитрата стронция вносили в раствор нитрата кальция. Затем pH смеси реагентов доводили до значения 10–11 водным раствором аммиака ($\rho = 0,903$ г/мл). Реакционную смесь подвергали воздействию микроволнового излучения мощностью 110 Вт в течение 30 минут, затем отстаивали при комнатной температуре в течение 48 часов. Осадок отфильтровывали, промывали разбавленным раствором этилового спирта и высушивали до постоянной массы (~15 ч) при 90 °С; после чего прокаливали в течение 4 часов при температуре 900 °С.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков ГА, SrГА (табл. 1) проводили на дифрактометре Bruker D 8 Advance (Германия). Съёмку рентгенограмм проводили в режиме на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием CuK_α -излучения (средняя длина волны $\lambda = 1,54183$ Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, шаг по $2\theta = 0,015^\circ$, скорость регистрации спектров 3 °/мин.

Качественный и количественный (уточнение параметров решетки) анализ исследуемых образцов проведен по полученным рентгенограммам с помощью ПО DIFFRAC.SUITE EVA и TOPAS (Bruker) при использовании баз данных ICDD PDF-2 2012.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов ГА, SrГА проводили на сканирующем электронном микроскопе с термоэмиссионным источником NVision 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащённым анализатором X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Соотношение между элементами определяли с помощью ПО INCA.

Для исследования образцы наносили в виде порошка на проводящий углеродный скотч. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 1–20 кВ. Изображения получали во вторичных и обратно отраженных электронах при увеличениях до 800000х и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ. Регистрация спектров проводилась без дополнительной пробоподготовки образцов. Интерпретацию спектров проводили на основании литературных и справочных данных.

Результаты исследований и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показывает, что все образцы SrГА содержат одну фазу – гидроксиапатит состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ гексагональной сингонии. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов ГА и SrГА. Показано смещение пиков в образцах SrГА относительно ГА в сторону меньших углов, это говорит об увеличении межплоскостного расстояния, как следствие, линейное увеличение параметров элементарной ячейки идентифицированной

Таблица 1. Результаты фазового и структурного анализа порошков ГА, SrГА

Table 1. Results of phase and structural analysis of HA, SrHA powders

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, % (масс.)	Параметры решетки, Å		$V, \text{Å}^3$
			a	c	
ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,418	6,884	528,80
SrГА $x = 0,1$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,429	6,888	530,27
SrГА $x = 0,3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,434	6,893	531,27
SrГА $x = 0,5$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,441	6,900	532,68

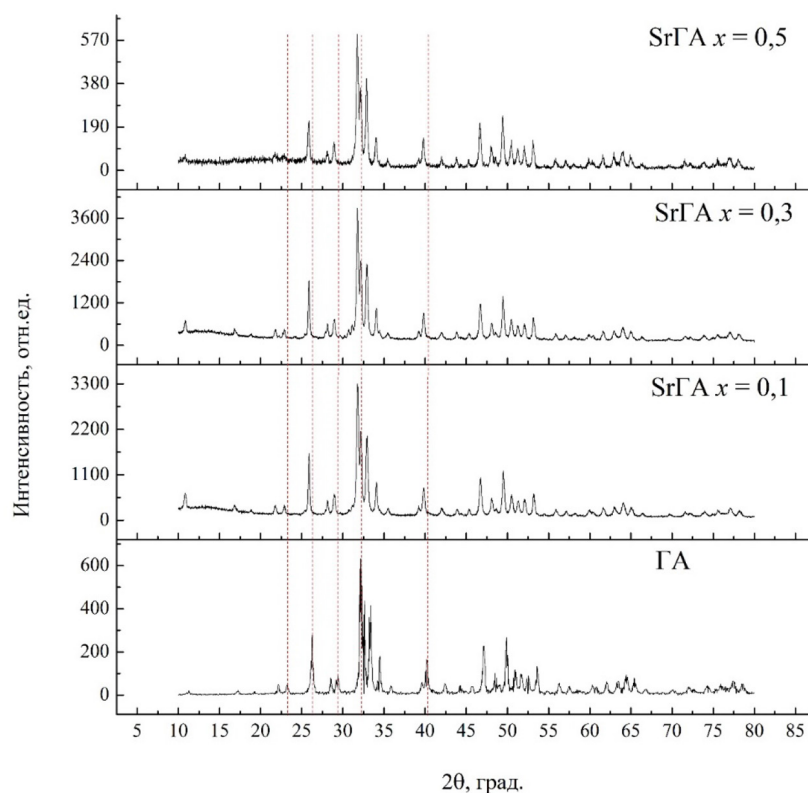


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов ГА и SrГА

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized HA and SrHA samples

фазы, что согласуется с теоретическим представлением об изоморфном замещении ионов кальция ионами стронция, поскольку $r_{\text{и}}(\text{Ca}^{2+}) = 0,104 \text{ нм}$; $r_{\text{и}}(\text{Sr}^{2+}) = 0,120 \text{ нм}$. Обнаруженное в нашей работе увеличение параметров a - и c -осей решетки с ростом содержания стронция согласуется с литературными данными для материалов, полученных методом осаждения [7, 19] и гидротермальным методом [3, 8]. Например, в работе Bigi A. et al. [7] при замещении кальция стронцием до $x = 0,5$ также наблюдалось линейное увеличение параметров, что под-

тверждает образование твердых растворов замещения в системе Ca–Sr–ГА. Абсолютные значения параметров решетки для состава с $x = 0,5$ ($a = 9,441 \text{ \AA}$, $c = 6,900 \text{ \AA}$) в нашем исследовании близки к значениям, приведенным для SrГА, синтезированного традиционным осаждением с последующим старением ($a \approx 9,44\text{--}9,45 \text{ \AA}$, $c \approx 6,89\text{--}6,91 \text{ \AA}$) [7, 19]. Это свидетельствует о том, что микроволновое воздействие, используемое в данной работе, позволяет достичь степени легирования и кристалличности, сопоставимой с классическими методами, но при значительном сокращении времени синтеза (30 мин против 24 ч и более при обычном осаждении).

Результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) показывают более равномерное распределение частиц (50–100 нм) в образцах SrГА. Подобная морфология характерна для нанокристаллического ГА, полученного методом химического осаждения [2]. Однако, по данным СЭМ (рис. 2), частицы SrГА, синтезированные в микроволновом поле, отличаются более узким распределением по размерам и меньшей степенью агломерации по сравнению с материалами, полученными при традиционном нагреве [5, 12]. Авторы [12] отмечают, что SrГА, полученный методом гидролиза, часто образует крупные агломераты размером до нескольких микрометров. Таким образом, жидкофазный микроволновый синтез способствует формированию более однородной наноструктуры, что может положительно сказываться на спекаемости керамики и её биоактивных свойствах.

Рентгеноспектральный микроанализ показывает распределение элементов по поверхности образцов (табл. 2). С увеличением количества замещающих ионов Sr^{2+} в процессе синтеза увеличивается их содержание в образцах. Также в образцах SrГА линейно увеличивается содержание стронция, при этом соотношение $(\text{Ca} + \text{Sr})/\text{P}$ остается постоянным, это может говорить об изоморфном замещении ионов кальция стронцием.

По данным рентгеноспектрального микроанализа распределение стронция на поверхности образцов равномерное. На рис. 3 приведена карта для только SrГА ($x = 0,5$), так как для всей серии модифицированных образцов ГА карты распределения стронция визуальны не различимы.

Протестированы образцы ГА, SrГА (мольное содержание стронция $x = 0,1; 0,3; 0,5$) в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий. В качестве тест-объекта использованы бактерии Кишечной палочки (*Escherichia coli*) и Стафилококка золотистого (*Staphylococcus aureus*). Для определения количества клеток высевом на плотные питательные среды, в том числе содержащие образцы гидроксиапатита, использовали метод Коха.

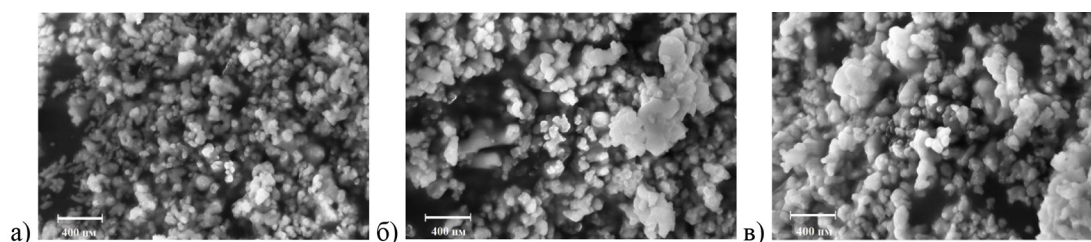


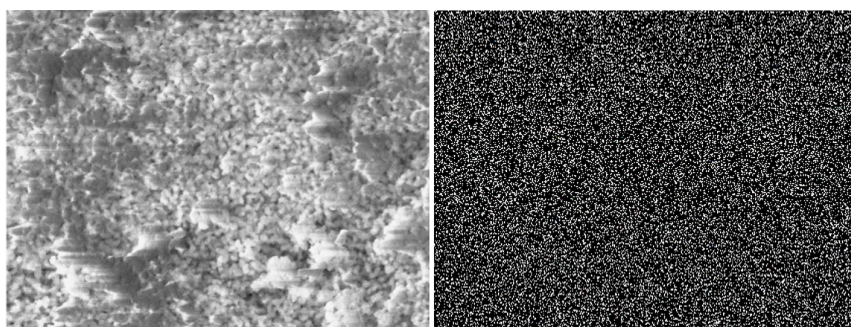
Рис. 2. Микрофотографии поверхности полученных образцов стронций-модифицированного гидроксиапатита: а – ($x = 0,1$); б – ($x = 0,3$); в – ($x = 0,5$)

Fig. 2. Micrographs of the surface of the obtained samples of strontium-modified hydroxyapatite: а – ($x = 0.1$); б – ($x = 0.3$); в – ($x = 0.5$)

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального количественного анализа

Table 2. Results of X-ray spectral quantitative analysis

Образец		Содержание элементов, ат.%				(Ca+Sr)/P
		Ca	P	O	Sr	
SrГА	$x = 0,1$	17,00	10,33	72,25	0,43	1,69
	$x = 0,3$	18,10	11,17	69,91	0,81	1,69
	$x = 0,5$	17,66	11,12	70,07	1,16	1,69

Рис. 3. Карта распределения стронция по поверхности образцов SrГА ($x = 0,5$)Fig. 3. Map of strontium distribution on the surface of SrHA samples ($x = 0.5$)

Произведен расчет количества колонии образующих единиц (КОЕ) в 1 мл культуры в контроле и с образцами, рассчитаны доверительные интервалы для 95 % уровня значимости, произведен расчет статистической значимости различий численностей бактерий в разных вариантах эксперимента от контроля (табл. 3).

Результаты, полученные в ходе тестирования образцов на проявление антибактериальной активности, показывают, что все образцы SrГА проявляют бактерицидные свойства в отношении *E. coli* и *S. aureus*. С увеличением количества ионов стронция в составе образцов уменьшается численность бактерий, поэтому можно сделать вывод, что ионы стронция обладают выраженными бактерицидными свойствами. При этом образец SrГА ($x = 0,5$) показал наибольшую антибактериальную активность из всей серии образцов, значительно уменьшив численность тестовых штаммов ($p < 0,001$). При этом антибактериальная активность в отношении грамположительной микрофлоры была несколько больше, чем в отношении грамотрицательной ($p < 0,05$).

Заключение

Методом жидкофазного синтеза в микроволновом поле получены порошки стронций-модифицированного гидроксиапатита, основной фазой в которых является гидроксиапатит гексагональной сингонии состава – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Установлено, что при введении стронция в количестве 0,1–0,5 моль образуется гидроксиапатит с мольным соотношением $(\text{Ca} + \text{Sr})/\text{P}$, равным 1,69. Замещение ионов кальция ионами стронция показывает линейное увеличение параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с ростом количества ионов стронция в процессе синтеза.

Таблица 3. Влияние образцов SrГА на численность *E. coli* и *S. aureus*Table 3. Effect of SrHA samples on the number of *E. coli* and *S. aureus*

№	Образец	Численность, КОЕ/мл
<i>E. coli</i>		
1	Контроль	$(6,35 \pm 0,103) \times 10^7$
2	SrГА ($x = 0,1$)	$(5,95 \pm 0,831) \times 10^7$
3	SrГА ($x = 0,3$)	$(5,21 \pm 0,611) \times 10^7$
4	SrГА ($x = 0,5$)	$(1,59 \pm 0,181) \times 10^7$
<i>S. aureus</i>		
1	Контроль	$(1,73 \pm 0,371) \times 10^8$
2	SrГА ($x = 0,1$)	$(1,22 \pm 0,208) \times 10^8$
3	SrГА ($x = 0,3$)	$(0,72 \pm 0,148) \times 10^8$
4	SrГА ($x = 0,5$)	$(0,18 \pm 0,015) \times 10^8$

По результатам рентгеноспектрального микроанализа с увеличением допированных ионов стронция, взятых в ходе синтеза, увеличивается их количество в полученных образцах; распределение стронция в образцах равномерное.

Биологическое тестирование показало, что с увеличением количества ионов стронция в образцах SrГА уменьшается численность бактерии *E. coli* и *S. aureus*, следовательно, ионы стронция проявляют выраженные бактерицидные свойства. Модифицированный стронцием гидроксипатит может быть применен для создания материалов, способных уменьшать риск возникновения инфекции.

Полученный материал может найти применение в качестве биоактивного покрытия на эндопротезах крупных суставов (тазобедренного, коленного), стоматологических имплантатах, а также в составе винтов, пластин и других фиксаторов для остеосинтеза. Кроме того, SrГА может быть использован при создании костных цементов для вертебропластики и замещения костных дефектов, особенно у пациентов с остеопорозом, где требуется стимуляция регенерации и снижение риска перипротезной инфекции. Внедрение таких материалов в клиническую практику позволит улучшить долгосрочную остеоинтеграцию имплантатов и снизить частоту послеоперационных осложнений.

Список литературы / References

[1] Evianie Bingak Edward, Enjie Zhou, Jinming Zhang, Tow-Jie Lok, Jiayuan Zhang, Noor Izyan Syazana Mohd Yusoff, Jia Tee Low, Zhi-Xian Lim, Min-Rou Woon, Asnida Abdul Wahab, Qingsheng Chen, Tuck-Whye Wong. Photoreponsive itaconate based bioadhesive reinforced with hydroxyapatite for potential bone repair application. *International Journal of Smart and Nano Materials* 2025, 16(3), 488–509. <https://doi.org/10.1080/19475411.2025.2517561>.

[2] Медков М. А., Грищенко Д. Н., Недозоров П. М., Руднев В. С. Кальций-фосфатные цементы для реконструкции костной ткани. *Химическая технология* 2015. Т. 16. № 1. С. 12–17 [Calcium phosphate cements for bone tissue reconstruction. *Chemical Technology* 2015. Vol. 16(1). 12–17 (In Russ.)].

- [3] Otsuka Y., Kato K., Ushijima H., Kikuchi M. Structural transformations in mechanochemically-synthesized strontium-doped hydroxyapatite. *Ceramics International* 2025. Vol. 51, No. 19. P. 28073–28082. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.06.123.
- [4] Du Q., Wei D., Wang Y., Zhou Y., Jia D. Formation and Bioactivity of Composite Structure with Sr-HA Phase on Ti Surface. *Coatings* 2025. Vol. 15, No. 6. P. 666. DOI: 10.3390/coatings15060666.
- [5] Codrea C.I., Lixandru M., Ficai A., Andronescu E. Comparison between Two Different Synthesis Methods of Strontium-Doped Hydroxyapatite. *Materials* 2024. Vol. 17, No. 12. P. 2915. – DOI: 10.3390/ma17122915.
- [6] Kubiak-Mihkelsoo Z., Kostrzębska A., Błaszczyszyn A., Wójcik M., Szewczenko J. Ionic Doping of Hydroxyapatite for Bone Regeneration: Advances in Structure and Properties over Two Decades – A Narrative Review. *Applied Sciences* 2025. Vol. 15, No. 3. P. 1108. DOI: 10.3390/app15031108.
- [7] Baldassarre F., Altomare A., Mesto E., Scordari F., Campanella B., Gatta G. D. Structural characterization of low-Sr-doped hydroxyapatite obtained by solid-state synthesis. *Crystals* 2023. Vol. 13, No. 1. P. 117. DOI: 10.3390/cryst13010117.
- [8] Mirković M., Kocić B., Stojanović D., Matović B., Petrović R. Nanostructured Sr-Doped Hydroxyapatite: A Material with Antimicrobial Potential. *Nanomaterials* 2025. Vol. 15, No. 21. P. 1651. DOI: 10.3390/nano15211651.
- [9] Singh M. R., Patel S., Pradhan D. Osteogenic Potential of Sr/Zn-Doped Nano Hydroxyapatite Coated Dental Implants: A Systematic Review. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants* 2025. Vol. 35, No. 2. P. 1–15. DOI: 10.1615/JLongTermEffMedImplants.2025054321.
- [10] Mehta D., Gentleman E. Advances in Strontium-Releasing Biomaterials for Bone Repair. *Biomaterials* 2025. Vol. 326. Article 123718. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2025.123718.
- [11] Uysal I., Severcan F., Evis Z. Zn-doped hydroxyapatite in biomedical applications. *Journal of the Australian Ceramic Society* 2021. Vol. 57, No. 3. P. 869–897. DOI: 10.1007/s41779–021–00582–3.
- [12] Megha M., Moses Ezhil Raj A., Suja D. Structural and biological properties of novel Vanadium and Strontium co-doped Hap. *Ceramics International* 2023. Vol. 49, No. 18. P. 30156–30169. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.07.123.
- [13] Wang Y., Liu X., Fan Y., Li X., Zhang X. Preparation and characterization of superhydrophilic Sr-doped hydroxyapatite coatings. *Ceramics International* 2026. Vol. 52, No. 2. P. 1926–1938. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.11.234.
- [14] Забежинский М. М., Музыкин М. И., Иорданишвили А. К., Васильева А. В. Системный остеопороз и патология костной ткани пародонта: патогенетические связи, статистические корреляции, значение для клинической практики [Systemic Osteoporosis and Periodontal Bone Pathology: Pathogenetic Relationships, Statistical Correlations, and Clinical Significance (In Russ)]. *Russian Biomedical Research* 2021. 6(3). С. 27–35.
- [15] Meunier P. J., Roux, Seeman E. et al. The effects of strontium ranelate on the risk of vertebral fracture in women with postmenopausal osteoporosis. *N. Engl. J. Med.* 2004. 350(5). 459–468.
- [16] Reginster J. Y., Seeman E., De Vernejoul M. C. et al. Strontium ranelate reduces the risk of nonvertebral fractures in postmenopausal women with osteoporosis: Treatment of Peripheral Osteoporosis (TROPOS) study. *J. Clin. Endocrinol Metab* 2005. 90(5). 2816–2822.
- [17] Omelchenko V., et al. Modern Strategies for Osteoporosis Therapy: Current Status and Prospects for Targeted Intervention. *International Journal of Molecular Sciences* 2025. 26(22). Article 11092. DOI: 10.3390/ijms262211092.

[18] Barbara A., Delannoy P., Denis BG., Marie PJ. Normal matrix mineralization induced by strontium ranelate in MC 3T3-E 1 osteogenic cells. *Metabolism* 2004. Vol. 53. P. 532–7.

[19] Obada D. O., Dodoo-Arhin D., Dauda M., Anafi F. O., Bello K. A. Solution combustion synthesis of strontium-doped hydroxyapatite: effect of sintering. *Materials Letters* 2021. Vol. 304. P. 130659. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130659.

[20] Bulina N. V., Chaikina M. V., Prosanov I. Y., Gerasimov K. B. Diffusion of copper ions in the lattice of substituted hydroxyapatite. *Materials*. 2022. Vol. 15, No. 16. P. 5759. DOI: 10.3390/ma15165759.

[21] Du Q., Zhai Q., Cheng S., Lin Y., Wei D., Wang Y., Zhou Y. Formation and Bioactivity of Composite Structure with Sr-HA Phase and $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nanorods on Ti Surface via Ultrasonic-Assisted Micro-Arc Oxidation and Heat Treatment. *Coatings* 2025. Vol. 15, No. 6. P. 666. DOI: 10.3390/coatings15060666.

[22] Gigilev A. S., Korotchenko N. M., Lariushina A. V., Kozik V. V. Microwave synthesis and study of physicochemical properties of hydroxyapatite modified with silver and zinc ions. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 597. P. 1–7.

Organic Chemistry

Органическая химия

EDN: WQWHHY

УДК 678.048, 54.057, 54.04, 54.066

Tris(3-(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl) Phosphite: Synthesis and Antioxidant Activity

Nawar M. Al-Bazili^{a, b}, Artur M. Bagaveev^{a, b, c*},
Adel R. Akhmadullin^a, Elana A. Kachaeva^{a, b},
Dinar R. Abdulganeev^{a, b}, Marat R. Khuziakhmetov^d,
Elena N. Cherezova^b and Svetoslav I. Wolfson^b

^aScientific and Technical Center “Akhmadullins” LLC
Kazan, Russian Federation

^bKazan National Research Technological University
Kazan, Russian Federation

^cArtpolymer LLC
Kazan, Russian Federation

^dLLC Innovative Production Enterprise Polymerupak
Kazan, Russian Federation

Received 03.08.2025, received in revised form 14.01.2026, accepted 06.02.2026

Abstract. Stabilizers are widely used in polymer products to preserve their performance characteristics by preventing degradation caused by environmental factors. The expanding applications of polymer materials drive the need for the development of effective stabilizers and the improvement of existing production technologies. A current trend in stabilizer chemistry is the synthesis of multifunctional antioxidants that operate through various mechanisms of polymer thermo-oxidative degradation inhibition. In this study, a multifunctional antioxidant – tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)phosphite – was synthesized. The compound contains several **ageing** inhibition centers: a phosphorus(III) atom and sterically hindered phenolic groups.

The target compound was obtained in high yield via the reaction of 2,6-di-tert-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol with phosphorus trichloride in an inert atmosphere in the presence of triethylamine. The structure of the resulting product was confirmed by IR and ³¹P NMR spectroscopy.

The antioxidant efficiency of the synthesized compound was evaluated based on its peroxide radical scavenging ability in a model reaction with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Experimental results showed that the synthesized product reacts with DPPH at a higher rate constant ($k = 3.786 \pm 0,189 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) than the industrial antioxidant Irganox 1010 ($k = 3.029 \pm 0,151 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: bagaveevartur1@gmail.com

The effectiveness of tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)phosphite as a thermal antioxidant for polypropylene was also assessed. It was demonstrated that the synthesized compound exhibits a stabilizing effect comparable to that of the commercial synergistic antioxidant blend Irganox B 225 (a 1:1 mixture of Irganox 1010 and Irgafos 168).

Keywords: Antioxidant; Tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)phosphite; Synthesis; Antioxidant activity.

Citation: Al-Bazili N. M., Bagaveev A. M., Akhmadullin A. R., Kachaeva E. A., Abdulganeev D. R., Khuziakhmetov M. R., Cherezova E. N., Wolfson S. I. Tris(3-(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl) Phosphite: Synthesis and Antioxidant Activity. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 140–148. EDN: WQWHHY



Трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит: синтез, антиоксидантная активность

Н. М. Аль-Базили^{а, б}, А. М. Багавеев^{а, б, в},
А. Р. Ахмадуллин^а, Э. А. Качаева^{а, б}, Д. Р. Абдулганеев^{а, б},
М. Р. Хузиахметов^г, Е. Н. Черезова^б, С. И. Вольфсон^б

^аООО «Научно-технический центр «Ахмадуллины»
Российская Федерация, Казань

^бКазанский национальный исследовательский
технологический университет
Российская Федерация, Казань

^вОбщество с ограниченной ответственностью «Артполимер»
Российская Федерация, Казань

^гООО «Инновационное производственное предприятие Полимерупак»
Российская Федерация, Казань

Аннотация. В полимерных изделиях с целью сохранения их эксплуатационных свойств широко применяют стабилизаторы, предотвращающие деградацию свойств полимера, обусловленную воздействием факторов окружающей среды. Расширение сфер применения полимерных материалов обуславливает потребность в поиске эффективных стабилизаторов и совершенствовании существующих технологий производства. Современная тенденция в химии стабилизаторов – синтез полифункциональных антиоксидантов, работающих по различным механизмам ингибирования реакций термоокисления полимеров.

В данной работе проведен синтез полифункционального антиоксиданта трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита, содержащего несколько центров, способных ингибировать процессы термоокисления полимеров: атом фосфора (III) и пространственно-затрудненные фенольные группы.

Соединение с высоким выходом получено путем взаимодействия 2,6-ди-третбутил-4-(3-

гидроксипропил)фенола с треххлористым фосфором в инертной среде в присутствии триэтиламина. Строение полученного продукта подтверждено методами ИК- и ЯМР ^{31}P - спектроскопии.

Исследована эффективность действия синтезированного соединения в качестве акцептора пероксидных радикалов в модельной реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом. Экспериментально установлено, что реакция синтезированного продукта с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом протекает с более высокой константой скорости ($k=3,786\times 10^{-5}\text{ c}^{-1}$), чем с промышленным антиоксидантом Ирганокс-1010 ($k=3,029\times 10^{-5}\text{ c}^{-1}$).

Проведена оценка эффективности действия трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита в качестве термоантиоксиданта для полипропилена. Показано, что трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит проявляет стабилизирующий эффект, сопоставимый со смесевой промышленной композицией антиоксидантов синергического действия Ирганокс В225 (смесь Ирганокс-1010 и Иргифос-168 при соотношении 1:1).

Ключевые слова: антиоксидант, трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит, синтез, антиоксидантная активность.

Цитирование: Аль-Базили Н. М., Багавеев А. М., Ахмадуллин А. Р., Качаева Э. А., Абдулганеев Д. Р., Хузиахметов М. Р., Черезова Е. Н., Вольфсон С. И. Трис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит: синтез, антиоксидантная активность. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 140–148. EDN: WQWHNY

Introduction

During the thermo-oxidative ageing of polymers, free radicals and hydroperoxides are generated [1]. Suppression of thermo-oxidative degradation is achieved by using primary stabilisers, which scavenge free radicals, together with secondary stabilisers, which decompose hydroperoxides via a non-radical mechanism [2–5]. The expanding range of polymer applications and the growing volume of polymer consumption create a sustained demand for multifunctional antioxidant stabilisers that combine radical-scavenging and hydroperoxide-decomposing abilities. This trend drives the search for new compounds exhibiting multifunctional antioxidant activity and for simple, scalable synthesis routes.

Among primary antioxidants, the most widely used are sterically hindered phenols such as 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (*Ionol*) and pentaerythrityl tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) (*Irganox 1010*) [6]. Secondary stabilisation is commonly provided by organophosphites – for example tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (*Irgafos 168*) and bis(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite (*Ultrinox 626*) [7, 8]. The simultaneous use of these two classes of additives frequently yields a pronounced synergistic antioxidant effect.

Current research in polymer stabilisation focuses on multifunctional antioxidants that incorporate both a sterically hindered phenolic fragment and a phosphite group within the same molecule [3, 9]. Such additives can greatly simplify polymer formulations and processing while maintaining high resistance to thermo-oxidative degradation [10, 11].

One synthetic route to phenol-phosphite multifunctional antioxidants involves reacting substituted hydroxyalkylphenols with phosphorus trichloride [12]. However, optimisation of the reaction conditions for these systems has not yet been thoroughly investigated.

The objective of the present work is the synthesis of tris(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl) phosphite – a potential multifunctional antioxidant – and the evaluation of its antioxidant effectiveness.

Experimental Section

Chemicals and materials

The following reagents were used as received: 2,6-di-*tert*-butylphenol (2,6-DTBP, 99.95 %, Acros Organics), allyl alcohol ($\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$, 99.0 %, TU 6–02–574–84), sodium hydroxide (NaOH , 99.0 %, GOST 4328–77), phosphorus trichloride (PCl_3 , 99.0 %, TU 2152–380–05763441–2002) and triethylamine ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 98.3 %, GOST 9966–88).

Instrumentation

NMR spectroscopy was performed on a Bruker Avance 400 spectrometer (Germany) operating at 400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C) and 161.9 MHz (^{31}P); solvent CDCl_3 .

IR spectra were recorded on a Perkin Elmer FT-IR spectrometer (ATR, single-beam, NPO mode) in the range 4000–550 cm^{-1} .

Thin-layer chromatography (TLC) was carried out on Silufol plates; mobile phase n-hexane/acetone = 3: 1 (v/v); plates were developed in an iodine vapour chamber.

Melt flow rate (MFR) of polypropylene samples was measured with a HA-MELT plastometer (Noselab ATS) at 230 °C according to method [13].

Blending of antioxidants into polypropylene was carried out on “Polymermash” micro-two-roll mills at 174 °C.

*Synthesis of 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol (NR-1)*

NR-1 was prepared according to the procedure in Ref. [14] in a stainless-steel autoclave under nitrogen (21 atm, 160 °C) using the molar ratio 2,6-DTBP: allyl alcohol: NaOH = 0.918: 1.273: 0.264. The crude product is a yellow viscous oil (characteristic odour) that crystallises on standing; m.p. = 70 °C.

IR (film), cm^{-1} : 3734–3591 (O–H), 3107–3043 ($\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}$), 3000–2764 ($\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$), 1786–1551 ($\text{C}=\text{C}$), 1472, 1434 (O–H), 1232, 1215 (C--O), 1152, 1121 (C--C), 953, 915, 884, 768 (C--H).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ /ppm: 1.47 (s, 18 H, *tert*-Bu), 1.87–1.94 (m, 2 H, CH_2), 2.63–2.67 (m, 2 H, CH_2), 3.71–3.74 (t, 2 H, CH_2O), 5.09 (s, 1 H, OH), 7.03 (s, 2 H, arom–H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ /ppm: 30.38 (CH_3), 32.15 (CH_2), 34.33 (CH_2), 34.79 ($\text{C}(\text{t-Bu})_3$), 62.72 (OCH_2), 124.88, 132.40, 135.87, 151.90 (arom–C).

*Synthesis of Tris(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl) Phosphite (NR-3)*

To a four-neck flask were added HP-1 (30.00 g, 0.11 mol), triethylamine (16.2 mL, 0.11 mol) and dry benzene (8 mL). Under nitrogen, with vigorous stirring at 15–20 °C, a solution of PCl_3 (3.2 mL, 0.037 mol) in dry benzene (24 mL) was added dropwise. Stirring was continued for 1 h until TLC (Silufol, hexane/acetone 3: 1) showed complete consumption of NR-1. Triethylammonium chloride precipitate was filtered off, and benzene was removed under an argon stream to give NR-3 as a colourless, odourless viscous oil. Yield: 97 %.

Kinetic Study with 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)

The **observed** rate constant for radical scavenging was determined following Refs. [15, 16]. Solutions of antioxidant ($c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) and DPPH ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) in 1,4-dioxane were mixed, and the decrease in absorbance at 520 nm was monitored for 30 min.

Evaluation of Stabilising Efficiency in Polypropylene

Unstabilised polypropylene grade PP H450 was compounded with the antioxidant on micro-two-roll mills at 174 °C. Samples were aged in air at 230 °C. MFR was measured with a 2 mm die and a 2.16 kg load. Each result is the mean of two determinations on three test strips; mass deviation did not exceed 1 %.

Results and Discussion

The reaction of 2,6-di-tert-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol (NR-1) with phosphorus trichloride was performed under an inert atmosphere in the presence of triethylamine, which acted as an acid scavenger for the liberated hydrogen chloride.

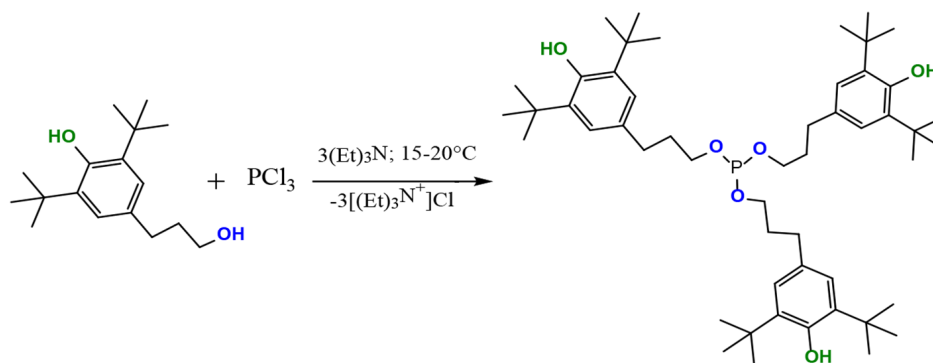


Fig. 1. Reaction scheme of NR-1 with phosphorus trichloride

The product was characterised by IR and NMR spectroscopy. In the IR spectrum of the synthesised compound HP-3 (Fig. 2) several diagnostic absorption bands are observed. The absorption maxima at $\nu(\text{OH}_{\text{Ar}})$ 3641 cm^{-1} and $\delta(\text{OH}_{\text{Ar}})$ 1433 cm^{-1} correspond to the stretching and bending vibrations of the phenolic O–H group, while the band at 971 cm^{-1} is assigned to the P–O stretching vibration. Stretching and bending vibrations of the aliphatic hydroxyl group present in the precursor NR-1 are absent in NR-3, confirming complete conversion of the alcohol function during the reaction.

In the ^{31}P NMR spectrum of the product NR-3 (Fig. 3), the phosphorus nucleus shows a chemical shift at 139.32 ppm, consistent with a trisubstituted organic phosphite.

The antiradical activity of the synthesised tris-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl) phosphite was then examined in a model reaction with DPPH. The antiradical activity determined by this method – i.e., the ability of the studied substance to react with free radicals – correlates well with its antioxidative activity [17]. The method offers several advantages, including high reproducibility,

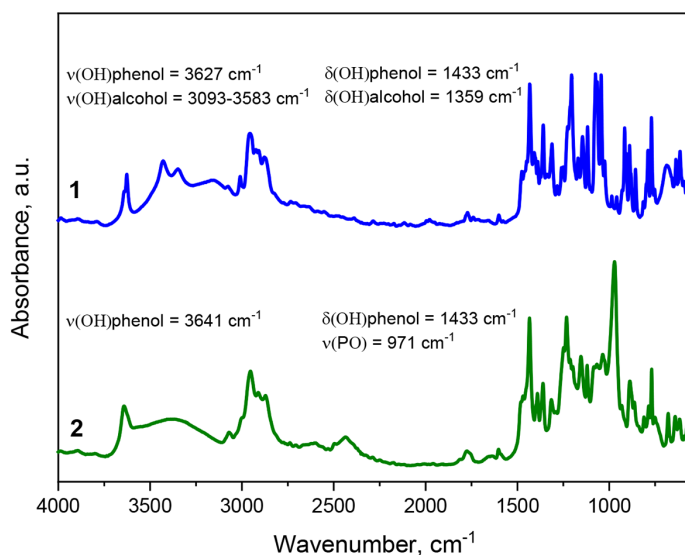


Fig. 2. IR spectra of 2,6-di-tert-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol (1) and tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl) phosphite (2)

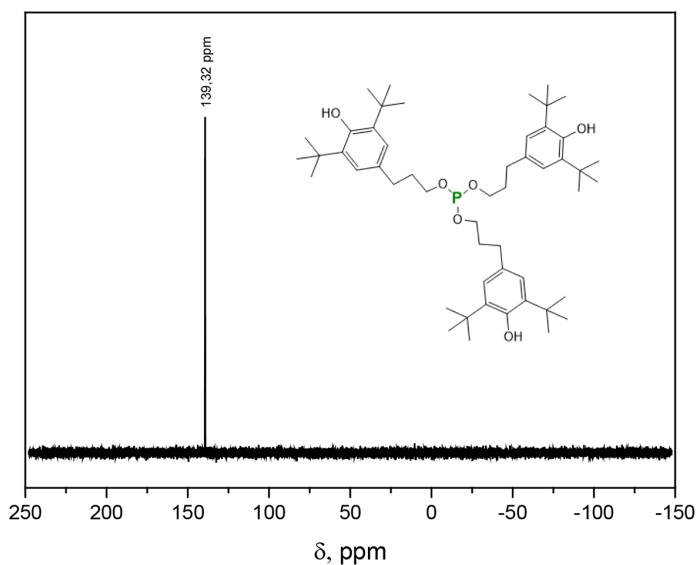


Fig. 3. ^{31}P NMR spectrum of tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl) phosphite (CDCl_3)

procedural simplicity, broad availability of the required instrumentation, high sensitivity, and good selectivity toward antioxidants; therefore, it is widely used for the quantitative assessment of antioxidant properties of substances. The reaction follows pseudo-first-order kinetics with respect to DPPH (Fig. 4). The rate constant for the reaction of NR-3 with DPPH (k_1) is $3.786 \times 10^{-5} \pm 0.189 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, which is comparable to the corresponding value for its precursor NR-1 (k_3), $3.672 \times 10^{-5} \pm 0.184 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The reference inhibitor Irganox 1010 exhibits still weaker antiradical activity: the rate constant for its reaction with DPPH (k_2) is $3.029 \times 10^{-5} \pm 0.151 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

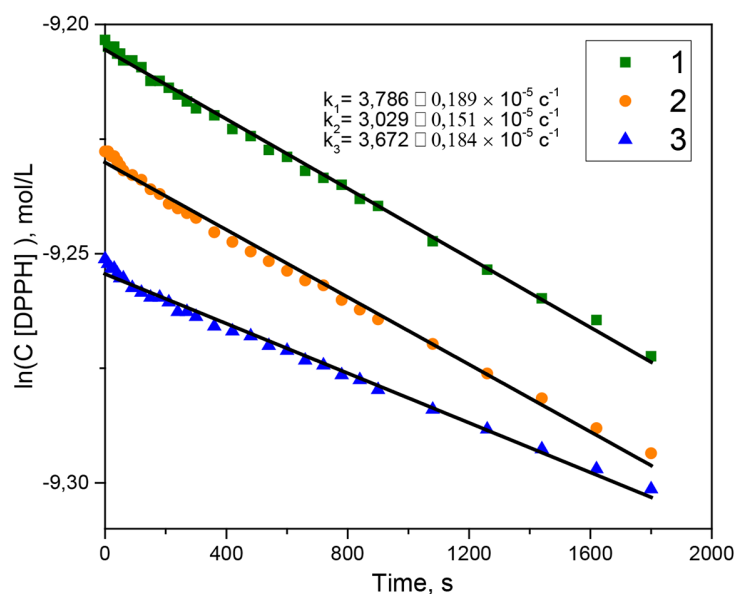


Fig. 4. Kinetic curves for the reaction of DPPH with HP-3 (1), Irganox 1010 (2) and HP-1 (3)

A comparative assessment was carried out for the thermo-oxidative stability of polypropylene grade PP H450 in the presence of NR-3 and the commercial antioxidant Irganox B 225, a synergistic blend of the phenolic antioxidant Irganox 1010 with the phosphite stabiliser Irgafos 168. The efficiency of each stabiliser was evaluated by the change in melt-flow rate (MFR) of the polymer after ageing at 230 °C. The ageing factor was calculated using equation (1), and the relative variation in MFR was determined according to equation (2).

$$K = \frac{\text{MFR}_i}{\text{MFR}_0}, \quad (1)$$

$$\frac{(\text{MFR}_0 - \text{MFR}_i)}{\text{MFR}_0} * 100 \%, \quad (2)$$

where MFR_0 , MFR_i denote the melt-flow rate of the material before and after ageing, respectively.

It was found that the stabilising effect of HP-3 is comparable to that of the commercial antioxidant blend Irganox B 225 (Irganox 1010: Irgafos 168 = 1: 1).

Conclusion

Tris(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl) phosphite was synthesised by reacting 2,6-di-tert-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol with phosphorus trichloride. The structure of the phosphite was confirmed by IR and ^{31}P NMR spectroscopy. Kinetic analysis of its model reaction with DPPH showed a rate constant of $3.786 \times 10^{-5} \pm 0,189 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The compound's thermo-oxidative performance in polypropylene was then evaluated: its stabilising efficiency proved comparable to that of the commercial synergistic blend Irganox 225 B (Irganox 1010 + Irgafos 168). These results indicate that the new phosphite can be used as a domestically produced, import-substituting antioxidant.

Table 1. Results of testing polypropylene grade PP H450 for resistance to thermo-oxidative degradation

AO	AO content, wt%	Thermo-oxidation temperature, °C	Thermo-oxidation time, min	MFR, g/10 min	$\frac{(MFR_0 - MFR_i)}{MFR_0} * 100 \%$	$\frac{MFR_i}{MFR_0}$
Irganox 1010 Irgafos 168	0,15 0,15	230	0	70,9	-	-
			10	56,23	20,7	0,79
			30	56,95	19,7	0,80
			60	54,93	22,5	0,77
NR-3	0,3	230	0	70,9	-	-
			10	58,28	17,8	0,82
			30	56,10	20,9	0,79
			60	54,51	23,1	0,77

References

- [1] Celina M.C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. Vol. 98(12), p. 2419–2429.
- [2] Pospíšil J., Horák Z., Pilař J., Billingham N.C., Marek A., Nešpůrek S. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. Vol. 82(3), p. 145–162.
- [3] Salahudeen S., Thiel T.A., Mejia E. Chemical degradation of oxygenated polymers: the case of polyethers and polysiloxanes. *RSC Sustainability*, 2024. Vol. 2, 1904–1929.
- [4] Schwetlick K., König T., Rüger C., Pionteck J., Habicher W.D. Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters. *Polymer Degradation and Stability*, 1986. Vol. 15(2), p. 97–108.
- [5] Kriston I., Orbán-Mester Á., Nagy G., Staniek P., Földes E., Pukánszky B. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. Vol. 94(4), p. 719–729.
- [6] Zarudii F. S., Gil'mutdinov G. Z., Zarudii R. F., Myshkin M. A., Gershanov F. B., Novikov T. A. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Dibunol, Ionol, Tonarol): a Classical Antioxidant (A Review). *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2001. Vol. 35, p. 162–168.
- [7] Norman S., Edge M., Liauw C.M., Hoang E. Role of phenol and phosphite antioxidant combinations in the thermal stabilisation of metallocene LLDPE (mLLDPE): Optimisation and performance and influence of metal stearates on multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability*, 2017. V. 152, p. 208–217.
- [8] Tochacek J., Matuska R., Polacek P., Stohandl J. The role of organic phosphite primary structure in the overall stabilization performance in polypropylene. *Polymer Testing*, 2017. V. 57, p. 126–132.
- [9] Salah S., Lacrampe M.-F., Krawczak P. Phosphorous antioxidants against polypropylene thermal degradation during rotational molding-kinetic modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. Vol. 132(3), p. 1–11.
- [10] Bauer I., Habicher W.D., Korner S., Al-Malaika S. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene – II. *Polymer Degradation and Stability*, 1997. Vol. 55(2), p. 217–224.

- [11] Meng X., Zewen J., Xin Z., Chen W., Sheng Y., Wu C. Antioxidation and mechanism of phosphites including the free phenolic hydroxyl group in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. Vol. 134(15).
- [12] Hamskog M., Klügel M., Forsström D., Terselius B., Gijsman P. The effect of base stabilization on the recyclability of polypropylene as studied by multi-cell imaging chemiluminescence and microcalorimetry. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. Vol. 86(3), p. 557–566.
- [13] ГОСТ 11645–2021. [GOST 11645–2021].
- [14] Аль-Базили Н. М., Багавеев А. М., Гизутдинов К. Р., Жукова Я. А., Морякова М. Р., Качаева Э. А., Утивленова Л. Г., Файзуллин И. З., Черезова Е. Н., Вольфсон С. И., Ахмадуллин Р. М. 2,6-ди-третбутил-4-(3-гидроксипропил) фенол: синтез, антиоксидантная активность. *Вестник технологического университета*, 2025. Т. 28(6), С. 37–41. [Al-Bazili N. M., Bagaveev A. M., Gizutdinov K. R., Zhukova Y. A., Moryakova M. R., Kachaeva E. A., Utivlenova L. G., Fayzullin I. Z., Cherezova E. N., Wolfson S. I., Akhmadullin R. M. 2,6-di-tert-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol: synthesis and antioxidant activity. *Herald of Technological University*, 2025. Vol. 28(6), p. 37–41 (In Russ.)]
- [15] Litwinienko G., Ingold K. U. Abnormal Solvent Effects on Hydrogen Atom Abstraction. 3. Novel Kinetics in Sequential Proton Loss Electron Transfer Chemistry. *J. Org. Chem.*, 2004. Vol. 69, p. 5888–5896.
- [16] Akhmadullin R. M., Galiev M. F., Nugumanova G. N., Cherezova E. N., Gazizov A. S., Verizhnikov L. V., Akhmadullina A. G., and Diachkov I. M. Synthesis and antioxidant properties of bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)phosphite. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2021. Vol. 7(196), p. 643–646.
- [17] Bondet V., Brand-Williams W., Berset C. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method. *Food Science and Technology*, 1997. Vol. 30, p. 609–615.

EDN: HDFNTF

УДК 615.281.9

Computational Design of Uridine-Based Analogues and Repurposed Antimicrobial Drugs Targeting Alzheimer's Disease Pathway

Faria Nur,

Farhan Labib and Sarkar M. A. Kawsar*

Laboratory of Carbohydrate and Nucleoside Chemistry (LCNC),

University of Chittagong

Chittagong, People's Republic of Bangladesh

Received 31.08.2025, received in revised form 17.02.2026, accepted 04.03.2026

Abstract. Nucleoside precursors and nucleoside analogs are gaining recognition as potential therapeutic agents in the development of therapies for neurodegenerative illnesses, including Alzheimer's disease (AD). This study presents newly designed uridine analogues and selected marketed antifungal and antibacterial medications *via* an *in silico* process to determine their thermal stability, bioactivity, and therapeutic potential. The crystal structure of human acetylcholinesterase (PDB ID: 7E 3D) in association with tacrine as the target receptor was used for molecular docking investigations. To determine how strongly they bind, we looked at residues around the active-site gorge, such as ARG296, VAL294, PRO235, and THR 238. AutoDock Vina, which was used for docking, showed good binding energies and strong interaction patterns. The derivatives showed promising results for altering the function of acetylcholinesterase. Uridine and its analogs not only have neuroprotective effects but also function well against bacteria and fungi. This makes them good candidates for drug discovery because they can be used as multifunctional drugs. PASS prediction further proves the antibacterial ability of these materials. Additionally, *in silico* ADMET analysis revealed that the drugs had good pharmacokinetic properties, and density functional theory (DFT) calculations showed how their frontier molecular orbitals (FMOs), electrostatic potential distributions (ESPs), and thermodynamic stability work. Collectively, these computational findings highlight uridine derivatives and repurposed antimicrobial agents as promising candidates for further exploration in the context of Alzheimer's disease therapy.

Keywords: Uridine, DFT, Protease, ADMET, PASS prediction, Molecular docking.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: akawsar@cu.ac.bd or akawsarabe@yahoo.com

Acknowledgements. The authors are indebted to the Research & Publication Cell, University of Chittagong [Ref.: 560/2025–26/1st call/006 (2025)], Bangladesh, for financial assistance in carrying out this research work.

Citation: Nur F., Labib F., Kawsar S. M. A. Computational Design of Uridine-Based Analogues and Repurposed Antimicrobial Drugs Targeting Alzheimer's Disease Pathways. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 149–160. EDN: HDFNTF



Компьютерный дизайн аналогов на основе уридина и перепрофилированных антимикробных препаратов, нацеленных на пути развития болезни Альцгеймера

Ф. Нур, Ф. Лабиб, С. М. А. Кавсар

Лаборатория химии углеводов и нуклеозидов,
Университет Читтагонг
Народная Республика Бангладеш, Читтагонг

Аннотация. Предшественники и аналоги нуклеозидов получают все большее признание в качестве потенциальных терапевтических средств при разработке методов лечения нейродегенеративных заболеваний, включая болезнь Альцгеймера (AD). В этом исследовании представлены недавно разработанные аналоги уридина и отобранные продаваемые противогрибковые и антибактериальные препараты с использованием технологии *in silico* для определения их термостабильности, биологической активности и терапевтического потенциала. Кристаллическая структура ацетилхолинэстеразы человека (PDB ID: 7E 3D) в сочетании с такрином в качестве рецептора-мишени была использована для исследований молекулярного докинга. Чтобы определить, насколько сильно они связываются, мы изучили остатки вокруг ущелья активного участка, такие как ARG296, VAL294, PRO235 и THR 238. Препарат AutoDock Vina, который использовался для докинга, показал хорошую энергию связывания и характер сильного взаимодействия. Производные показали многообещающие результаты в отношении изменения функции ацетилхолинэстеразы. Уридин и его аналоги не только обладают нейропротекторным действием, но и эффективно борются с бактериями и грибами. Это делает их хорошими кандидатами для создания лекарственных средств, поскольку они могут использоваться в качестве многофункциональных препаратов. Предсказуемая эффективность еще раз подтверждает антибактериальную способность этих материалов. Кроме того, анализ *in silico* ADMET показал, что препараты обладают хорошими фармакокинетическими свойствами, а расчеты по теории функционала плотности (DFT) показали, как работают их пограничные молекулярные орбитали (FMOs), распределение электростатического потенциала (ESPs) и термодинамическая стабильность. В совокупности эти результаты расчетов указывают на то, что производные уридина и противомикробные препараты нового назначения являются перспективными кандидатами для дальнейшего изучения в контексте терапии болезни Альцгеймера.

Ключевые слова: уридин, DFT, протеаза, ADMET, PASS прогнозирование, молекулярный докинг.

Благодарности. Авторы выражают признательность отделу исследований и публикаций Университета Читтагонга [Ссылка: 560/2025–26/1st call/006 (2025)], Бангладеш, за финансовую помощь в проведении этой исследовательской работы.

Цитирование: Нур Ф., Лабиб Ф., Кавсар С. М. А. Компьютерный дизайн аналогов на основе уридина и перепрофилированных антимикробных препаратов, нацеленных на пути развития болезни Альцгеймера. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 149–160. EDN: HDFNTF

Introduction

Uridine is one of the most significant nucleosides. It is a pyrimidine nucleoside that consists of the five-carbon sugar ribose and the nitrogenous base uracil [1]. It is very important for DNA synthesis and replication in both prokaryotic and eukaryotic cells [2]. In RNA, cells generally contain uridine, which is called uridine monophosphate (UMP) [3]. Uridine can be obtained from intracellular sources such as RNA or produced by *de novo* UMP synthesis [4]. Uridine triacetate is a derivative of uridine that is used to treat cancer [5]. Recent investigations indicate that nucleobases and uridine analogs are part of a pharmacologically diverse category of drugs that encompass agents that induce cytotoxicity, eradicate microorganisms, and compromise immune function [6]. Some studies have indicated that an -NH group, two secondary -OH groups, or one primary -OH group can generate complicated reactions [7]. Therefore, acylation needs to be performed in these places. Acylation can greatly increase the biological activity of nucleosides, especially at the 2', 3', and 5' hydroxyl sites. As a result, many methods have been reported, including direct acylation, the dibutyltin oxide process, coupling techniques, and the enzymatic method [8–10]. One of the easiest and best ways to alter nucleosides to improve their effectiveness as medications is selective acylation [11].

Computational investigations have become indispensable in contemporary pharmacological research, as structure-based drug design is highly important [12–14]. *In silico* techniques, including molecular docking [15, 16], pharmacokinetic modeling [17], and biological activity prediction, enable rapid screening of chemical libraries and yield substantial insights into atomic-level molecular interactions [18]. The present study utilized molecular docking analysis to assess the binding affinity and interaction profile of six designed uridine derivatives, employing the crystal structure of human acetylcholinesterase (PDB ID: 7E 3D) in complex with tacrine as the receptor [19]. Molecular docking investigations revealed that the molecule establishes stable interactions with human acetylcholinesterase (AChE). The way the drug binds suggests that it could inhibit the substrate from reaching AChE, which would stop AChE from working. This is because these residues are in the catalytic gorge. This compound's capacity to inhibit AChE renders it a promising candidate for the development of innovative pharmaceuticals aimed at AChE, particularly for the treatment of Alzheimer's disease. We carried out *in silico* ADMET (absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity) experiments and docking studies to determine the identities of drug-like and pharmacokinetic derivatives. A prediction of activity spectra for substances (PAAS) investigation was also used to look at the biological activity spectrum and therapeutic potential of

each chemical [20–23]. The results of the computer-based analysis suggest that these uridine-based analogs could be novel therapies for Alzheimer's disease. The PASS prediction also demonstrated that uridine compounds might operate well against germs and fungi. We wish to utilize computer modeling and synthetic chemistry to devise efficient strategies for combating microbial and fungal infections that are resistant to therapy, as well as to elucidate the mechanisms of uridine-based medications in the context of Alzheimer's disease.

Experimental

Methods and Software Used

The following software was used in the present study: i) Gaussian 09, ii) AutoDock 4.2.6, iii) Swiss-Pdb 4.1.0, iv) Python 3.8.2, v) Discovery Studio 4.1, vi) PyMOL 2.3, vii) admetSAR server (<http://lmmmd.ecust.edu.cn/admetSar2/about>) and SwissADME free web tools (<http://www.swissadme.ch>) were employed to calculate the pharmacokinetic properties.

Geometry Optimization

Quantum mechanical techniques are frequently employed in computational chemistry to compute thermal, molecular orbital, and molecular electrostatic characteristics [24,25]. Gaussian 09 was used to optimize the geometry and make further modifications to all the produced analogues. Their thermal and molecular orbital properties were optimized and predicted *via* density functional theory (DFT) with Beck's (B) [26] three-parameter hybrid model and Lee, Yang, and Parr's (LYP) correlation functional under a 6–31G(d, p) basis set [27]. For every analogues, the electrical energy, free energy, enthalpy, and dipole moment were computed. The HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), two frontier molecular orbital properties, were taken into consideration at the same theoretical level. Taking into account Parr and Pearson's interpretation of DFT and Koopman's theorem [28] on the correlation of chemical potential (μ), electronegativity (χ), and electrophilicity (ω) with HOMO and LUMO energy (ϵ), the HOMO–LUMO energy gap, hardness (η), and softness (S) were computed from the energies of the frontier HOMO and LUMO.

Protein Preparation, Molecular Docking, and Interaction Calculations

For the present study, the crystal structure of human acetylcholinesterase (PDB ID: 7E 3D) was used as the receptor to evaluate the binding affinity and interaction profile of the designed uridine derivatives through molecular docking analysis. This receptor protein crystal structure was taken from the Protein Data Bank [29]. The model was then subjected to the conjugate gradient technique to eliminate poor protein atom interactions using the Discovery Studio 2021 software package and energy minimization by steepest descent with Swiss-Pdb viewer software (version 4.1.0) [30]. AutoDock Vina was utilized for docking analysis, and the MGL software package's AutoDock Tools (ADT) were utilized to transform pdb files into pdbqt files for input proteins and ligands. Finally, using PyRx software (version 0.8) [31], a molecular docking simulation was carried out, in which the medication was treated as a ligand and the protein was treated as a macromolecule. The shell script supplied by the AutoDock Vina developers was used to implement AutoDock Vina. For a negative score, the ligand's binding affinity was computed as kcal/mole.

In silico Pharmacokinetic ADMET and Drug-Like Parameter Prediction

Pharmacokinetic parameters (adsorption, distribution, metabolism, excretion, toxicity, or ADMET) [32], absorption in the human gut, and percolation of the blood–brain barrier and central nervous system were recommended by an *in silico* investigation. Lipinski's rule of five criteria (molecular weight <500 Da, no more than 5 hydrogen bond donors, fewer than 10 hydrogen bond acceptors, and log P should not be greater than 5) expresses a molecule's likelihood of being a medication. The SwissADME server [33] (www.swissadme.ch/index.php) provides the features of Lipinski's rule of five [34]. The synthetic accessibility difficulty scale varied from 1 to 10, and rule-based filters from Lipinski, Ghose, Veber, and Egan were also used to estimate the drug resemblance of the uridine derivatives.

PASS Prediction

The biological spectrum of these uridine esters was predicted *via* web-based prediction of activity spectra for substances (PASS) [35] (<http://www.pharmaexpert.ru/PASSonline/index.php>). With 90 % accuracy, this tool may be used to identify the most likely targets and predict more than 4000 types of biological activity, including drug and nondrug activities. The probability for the active compound, Pa (probability “to be active”), and the probability for the inert compound, Pi (probability “to be inactive”), are used to represent the PASS results. Since these probabilities are freely estimated, the Pa and Pi values range from 0.000–1.000, and generally, $Pa + Pi \neq 1$. Only a certain medication is thought to be capable of activities with $Pa > Pi$.

Results and Discussion*Thermodynamic Analysis*

The spontaneity of a reaction and the stability of a product can be elucidated from the free energy and enthalpy values [36]. Highly negative values are more suitable for thermal stability. In drug design, hydrogen bond formation and nonbonded interactions are also influenced by the dipole moment. The higher the dipole moment is, the better the binding property. The free energy of uridine is –913.1247 Hartrees, where the free energies of derivatives **3** and **6** are –1937.852 and –2025.738 Hartrees, respectively. The highest free energy was observed for **4** (–2172.322 Hartree). The presence of a bulky acylating group suggests a possible improvement in polarizability.

Frontier Molecular Orbitals (FMO) Density of States (DOS) Analysis

Frontier molecular orbitals are the most important orbitals in a molecule, and they are considered to characterize the chemical reactivity and kinetic stability. These frontier molecular orbitals are known as the HOMO and the LUMO. The highest softness was observed for compound **4**, which was 11.32501. Compound **4** also had the lowest HOMO–LUMO gap and hardness, indicating that the molecule is more reactive than other compounds are, according to Pearson et al. [37]. The HOMO–LUMO plot of compound **4** revealed that the electrons were localized on the upper part of the uridine ring, whereas the HOMO plot revealed that the electrons were localized at the modified acylating group regions only. In condensed matter physics, the number of permitted modes or states per unit energy range is referred to as the system's density of states (DOS).

Molecular Electrostatic Potential MEP Analysis

The molecular electrostatic potential (MEP) is widely used as a reactivity map displaying the most likely region for the electrophilic and nucleophilic attack of charged point-like reagents on organic molecules [38]. This method helps to interpret the biological recognition process and the hydrogen bonding interaction. The MEP counter map provides a simple way to predict how different geometries could interact. The MEP of uridine derivatives (**2**, **3**, **4**, **5**, **6**, and **7**) is obtained *via* the semiempirical method with the PM6 optimized result. The importance of the MEP lies in the fact that it simultaneously displays a molecular size and shape, as well as positive, negative, and neutral electrostatic potential regions in terms of color grading, and is very useful in research on the relationships between molecular structure and physicochemical properties. The molecular electrostatic potential (MEP) was calculated to predict the reactive sites for electrophilic and nucleophilic attack of the optimized structure of the uridine derivatives (**2**, **3**, **4**, **5**, **6**, and **7**). The different values of electrostatic potential are represented by different colors. Potential increases in the order red < orange < yellow < green < blue. The red color represents the maximum negative area, which shows favorable sites for electrophilic attack; the blue color indicates the maximum positive area favorable for nucleophilic attack; and the green color represents the zero potential area.

Molecular Docking Analysis and Interaction Calculations

In the field of molecular modeling, molecular docking is a technique that is widely employed to investigate in depth the interactions between a ligand and receptor and to determine the favored orientation of this ligand to a target receptor [39,40]. In fact, to determine the preferred receptor for uridine ligands, we have a receptor (PDB: 7E 3D). These crystal structures were extracted from the Protein Data Bank. Before performing the molecular docking calculations, the three receptors of interest were read by eliminating water molecules and nonprotein elements. The analysis revealed that uridine (**1**), which was found to be active against Alzheimer's disease, exhibited a binding affinity of -6.1 kcal/mol for the protein, and the binding affinities of its derivatives (**2**–**7**) were approximately -6.3 to -9.7 kcal/mol for 7E 3D. We compared the current standard drugs with our designed uridine analogues [41,42]. Compared with the parent compound, compound (**4**) had the highest binding affinity for 7E 3D. Compound (**4**) has a 4-butyl chloride aromatic ring in the structure, providing a high gathering of electrons in the molecule, which indicates the highest binding score. Both **3** and **5** have benzoyl groups in their structure. These results indicated that modification of the $-OH$ group along with a long aliphatic chain/aromatic ring increased the binding affinity, whereas the addition of hetero groups such as Cl/F caused some fluctuations in the binding affinities; however, modification with halogenated aromatic rings also increased the binding affinity. Nonbonding interactions are often used to predict the shape and behavior of molecules. Among all the nonbonding interactions, CH/O, CH/ π , NH/ π , OH/ π , and CH/N, CH/O is the most common interaction found in protein–ligand docking. The parent molecule uridine exhibited interactions with ARG296, VAL294, PRO235 and THR 238 of the proteins, as well as a sharp interaction within a closer bond distance (2.14865) as a hydrogen bond. Although the blind docking studies revealed that all the molecules can act as potential anti-Alzheimer agents, from the estimated free energy of binding values, we can infer that derivative **4**, with the highest negative minimum binding energy value, -9.7 kcal/mol, among all the studied compounds, can be

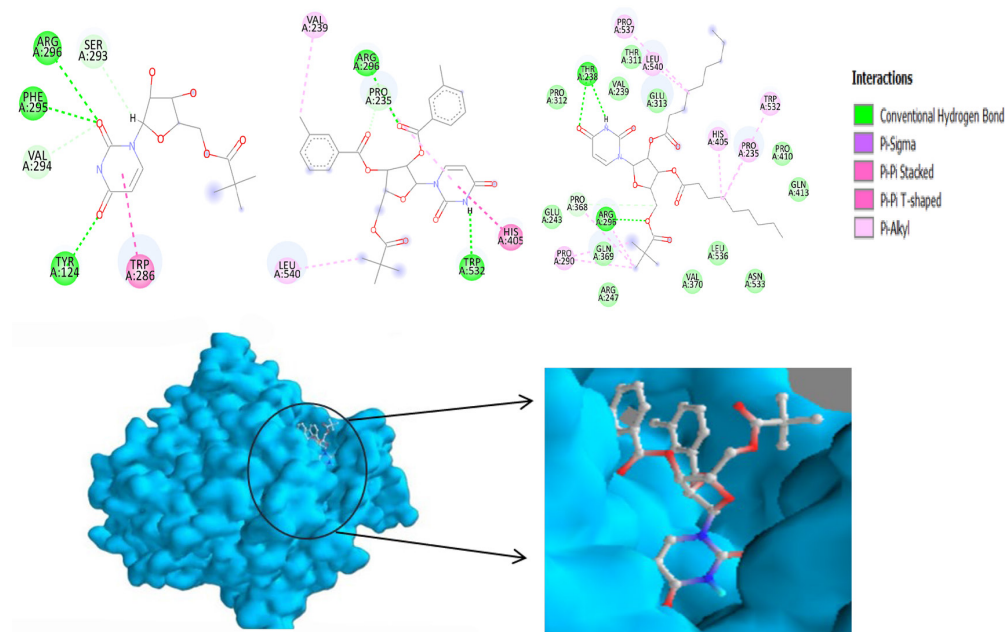


Fig. 1. Nonbonding interactions of compounds **2**, **3** and **7** with the active site of 7E 3D were performed *via* Discovery Studio (above), and the poses of compound **3** were docked with those of 7E 3D (below)

the best possible Alzheimer inhibitor. Fig. 1 shows the nonbonding interactions and the docked pose of compound **3** with 7E 3D.

ADMET Analysis

To analyze whether the modified compounds produced any toxicity or altered pharmacokinetic profiles, the admetSAR server was utilized [43]. Different pharmacokinetic and pharmacodynamic parameters, such as human intestinal absorption [44], the blood–brain barrier, cytochrome P450 inhibition, human ether-a-go-go-related gene inhibition [45], acute oral toxicity [46], and acute toxicity in rats, were considered. The results are summarized in Table 1.

As shown, all the compounds had positive values (a value above the prescribed threshold, suggesting good permeability), with high probabilities in the case of the blood–brain barrier and human intestinal absorption. Furthermore, modifications of uridine resulted in a noninhibitor of the P-glycogen. The analysis revealed that **2**, **3**, and **4** were potential compounds of the human ether-a-go-go-related gene because their values were lower than those of the other genes. All the compounds presented similar oral toxicity profiles, while **2** and **4** presented the highest LD₅₀ values for acute toxicity in rats, indicating that these compounds are nontoxic with respect to the parent uridine. The inhibitory feature of hERG can lead to long QT syndrome [46], which is why further investigation of this phenomenon is needed.

PASS Prediction

PASS provides simultaneous predictions of many types of biological activity on the basis of the structure of organic compounds. Thus, PASS can be used to estimate the biological activity profiles

Table 1. Selected pharmacokinetic parameters of uridine and its designed analogues

Compound	BBB	Human intestinal absorption	CaCO ₂ permeability	Skin permeability	Max tolerated dose(human)	Acute oral toxicity	Aqueous solubility LogS	Rat acute toxicity LD 50 mol/kg
1	-0.851	62.705	-0.003	-3.104	0.923	III (2.869)	-2.416	2.794
2	-0.855	96.674	0.535	-2.735	-0.062	III (2.625)	⁺ 4.606	2.869
3	-1.175	94.557	0.281	-2.735	-0.113	III (2.265)	-5.012	2.783
4	-1.124	96.032	0.647	-2.734	0.323	III (2.276)	-4.257	3.25
5	-1.168	83.497	0.167	-2.737	0.213	III (2.661)	-4.748	2.254
6	-1.487	86.398	0.074	-2.734	0.206	III (2.710)	-4.257	2.428
7	-1.24	43.32	-0.175	-2.796	0.878	III (2.412)	-2.334	1.884

+ = positive, III = Category III includes compounds with LD 50 values greater than 500 mg/kg but less than 5000 mg/kg.

of virtual molecules prior to their chemical synthesis and biological testing. Pa estimates the chance that the studied compound belongs to the subclass of active compounds [47]. Pi estimates the chance that the studied compound belongs to the subclass of inactive compounds (resembles the structures of molecules, which are the most typical in a subset of “inactive” in the PASS training set). The IEP (invariant error of prediction) is the average error of prediction that is obtained for the whole PASS training set in a leave-one-out cross-validation procedure. Pass predictions were performed by an online server (Way2Drug – main). These results reveal that these molecules are more efficient against viral, microbial, and carcinogenic pathogens [48–51].

Conclusion

The present study identified novel uridine derivatives with enhanced binding affinity toward human acetylcholinesterase and improved chemical reactivity, as evidenced by molecular docking and density functional theory (DFT) analyses. ADMET predictions indicated favorable pharmacokinetic and toxicity profiles, whereas PASS analysis suggested additional antimicrobial, antifungal, and anticancer potential. Collectively, these findings highlight that rationally designed uridine analogues may serve as multitarget candidates for the treatment of Alzheimer’s disease and resistant microbial infections, warranting further experimental validation.

Author Contributions

FN performed the computational study and wrote the manuscript. MFL contributed to analyses and interpreted the data. SMAK supervised, designed, edited and improved the manuscript. All authors have read and approved the final version of this paper.

Declaration of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Tripathi M., Sarkar A., Mahilang M. Nucleic acids: Components, nomenclature, types, and protection method. *Handbook of Biomolecules: Fundamentals, Properties and Applications* 2023. Vol. 1, P. 57–76.
- [2] Martin D. S., Stolfi R. L., Sawyer R. C., Nayak R., Spiegelman S., Young C. W., Woodcock T. An overview of thymidine. *Cancer* 1980. Vol. 45, P. 1117–1128.
- [3] Kawsar S. M. A., Ara H. A., Uddin S. A., Hossain M. K., Chowdhury S. A., Sanaullah A. F. M., Manchur M. A., Hasan I., Ogawa Y., Fujii Y., Koide Y., Ozeki Y. Chemically modified uridine molecules incorporating acyl residues to enhance antibacterial and cytotoxic activities. *International Journal of Organic Chemistry* 2015. Vol. 5(4), P. 232–245.
- [4] Arifuzzaman M., Islam M. M., Rahman M. M., Rahman M. A., Kawsar S. M. A. An efficient approach to the synthesis of thymidine derivatives containing various acyl groups: characterization and antibacterial activities. *Acta Pharmaceutica Scientia* 2018. Vol. 56(4), P. 7–15.
- [5] Connolly G. P., Duley J. A. Uridine and its nucleotides: biological actions, therapeutic potentials. *Trends in Pharmacological Sciences* 1999. Vol. 20(5), P. 218–225.
- [6] Zhang Y., Guo S., Xie C., Fang J. Uridine metabolism and its role in glucose, lipid, and amino acid homeostasis. *Biomed Research International* 2020. Vol. 2020, P. 7091718.
- [7] Choi K.-M., Berard B. A., Yoon J.-H., Kim D. Uridine as a hub in cancer metabolism and RNA biology. *Experimental & Molecular Medicine* 2025. Vol. 57, P. 1–12.
- [8] Pastuch-Gawolek G., Gillner D., Król E., Walczak K., Wandzik I. Selected nucleos(t)ide-based prescribed drugs and their multi-target activity. *European Journal of Pharmacology* 2019. Vol. 865, P. 172747.
- [9] Kawsar S. M. A., Hossain M. A., Saha S., Abdallah E. M., Bhat A. R., Ahmed S., Jamalis J., Ozeki Y. Nucleoside-based drug target with general antimicrobial screening and specific computational studies against SARS-CoV-2 main protease. *ChemistrySelect* 2024. Vol. 9(15), P. e202304774.
- [10] Tabassum R., Kawsar S. M. A., Alam A., Saha S., Hosen A., Hasan I., Prinsa, Chalkha M. Synthesis, spectral characterization, biological, FMO, MEP, molecular docking, and molecular dynamics simulation studies of cytidine derivatives as antimicrobial and anticancer agents. *Chemical Physics Impact* 2024. Vol. 9, P. 100724.
- [11] Islam M. M., Arifuzzaman M., Rahman M. M., Rahman M. A., Kawsar S. M. A. Novel methyl 4,6-O-benzylidene- α -D-glucopyranoside derivatives: synthesis, structural characterization and evaluation of antibacterial activities. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* 2019. Vol. 47(2), P. 153–164.
- [12] Klebe G. Recent developments in structure-based drug design. *Journal of Molecular Medicine* 2000. Vol. 78(5), P. 269–281.
- [13] Almeahmadi M., Alsaiari A. A., Allahyani M., Alsharif A., Aljuaid A., Saha S., Asif M. Computational studies and antimicrobial activity of 1-(benzo[d]oxazol-2-yl)-3,5-diphenylformazan derivatives. *Current Computer-Aided Drug Design* 2024. Vol. 20(6), P. 835–846.
- [14] Saha S., Yeom G. S., Nimse S. B., Pal D. Combination therapy of ledipasvir and itraconazole in the treatment of COVID-19 patients coinfectd with black fungus: an *in-silico* study. *BioMed Research International* 2022. Vol. 2022(1), P. 5904261.

- [15] Prinsa, Saha S. In silico analysis of natural iridoids as primary amoebic meningoencephalitis inhibitors: Molecular docking, MD simulation, MMPBSA, and DFT analyses. *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences* 2024. Vol. 12(6), P. 800–828.
- [16] Paggi J. M., Pandit A., Dror R. O. The art and science of molecular docking. *Annual Review of Biochemistry* 2024. Vol. 93(1), P. 389–410.
- [17] Strand S. E., Zanzonico P., Johnson T. K. Pharmacokinetic modeling. *Medical Physics* 1993. Vol. 20(2), P. 515–527.
- [18] Yin L., Zheng L., Xu L., Dong D., Han X., Qi Y., Zhao Y., Xu Y., Peng J. In silico prediction of drug targets, biological activities, signal pathways and regulating networks of dioscin based on bioinformatics. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 2015. Vol. 15(1), P. 1–17.
- [19] Dileep K. V., Ihara K., Mishima-Tsumagari C., Kukimoto-Niino M., Yonemochi M., Hanada K., Shirouzu M., Zhang K. Y. J. Crystal structure of human acetylcholinesterase in complex with tacrine: implications for drug discovery. *International Journal of Biological Macromolecules* 2022. Vol. 210, P. 172–181.
- [20] Islam N., Saha S., Kawsar S. M. Molecular docking, dynamics simulation, DFT, MEP, PASS and ADMET approaches to methyl α -D-glucopyranoside derivatives as potential inhibitors of chikungunya virus. *Indian Journal of Chemistry* 2025. Vol. 64(12), P. 1164–1179.
- [21] Akter N., Bourougaa L., Ouassaf M., Bhowmic R. C., Uddin K. M., Bhat A. R., Ahmed S., Kawsar S. M. A. Molecular docking, ADME-Tox, DFT and molecular dynamics simulation of butyryl glucopyranoside derivatives against DNA gyrase inhibitors as antimicrobial agents. *Journal of Molecular Structure* 2024. Vol. 1307, P. 137930.
- [22] Saha S., Gupta V., Hossain M. A., Prinsa, Ferdous J., Lokhande K. B., Jakhmola V., Kawsar S. M. A. Computational investigation of the unveils NSD 2 inhibition potential of *Berberis vulgaris*, *Sambucus nigra*, and *Morus alba* through virtual screening, molecular docking, MD simulation, and DFT analyses. *Karbala International Journal of Modern Science* 2025. Vol. 11(1), P. 129–143.
- [23] Kawsar S. M. A., Almalki F. A., Hadda T. B., Laaroussi H., Khan M. A. R., Hosen M. A., Mahmud S., Aounti A., Maideen N. M. P., Heidarizadeh F., Soliman S. S. M. Potential antifungal activity of novel carbohydrate derivatives validated by POM, molecular docking and molecular dynamic simulations analyses. *Molecular Simulation* 2023. Vol. 49(1), P. 60–75.
- [24] Labib M. F., Saha S., Kawsar D. S. M. A. Quantum computational, molecular docking, dynamics, PASS and ADMET analyses of methyl α -D-glucopyranoside derivatives. *Physical Chemistry Research* 2025. Vol. 13(2), P. 381–400.
- [25] Munia N. S., Hosen M. A., Azzam K. M. A., Al-Ghorbani M., Baashen M., Hossain M. K., Ali F., Mahmud S., Shimu M. S. S., Almalki F. A., Hadda T. B., Laaroussi H., Naimi S., Kawsar S. M. A. Synthesis, antimicrobial, SAR, PASS, molecular docking, molecular dynamics and pharmacokinetics studies of 5'-O-uridine derivatives bearing acyl moieties: POM study and identification of the pharmacophore sites. *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids* 2022. Vol. 41(10), P. 1036–1083.
- [26] Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* 1988. Vol. 38(6), P. 3098–3106.

- [27] Andersson M. P., Uvdal P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B 3LYP density functional method with the triple- ζ basis set 6–311+G(d, p). *Journal of Physical Chemistry A* 2005. Vol. 109(12), P. 2937–2941.
- [28] Tsuneda T., Song J. W., Suzuki S., Hirao K. On Koopmans' theorem in density functional theory. *Journal of Chemical Physics* 2010. Vol. 133(17), P. 171101.
- [29] Berman H., Henrick K., Nakamura H., Markley J. L. The worldwide Protein Data Bank (wwPDB): ensuring a single, uniform archive of PDB data. *Nucleic Acids Research* 2007. Vol. 35, P. D 301–D 303.
- [30] Schwede T., Kopp J., Guex N., Peitsch M. C. SWISS-MODEL: an automated protein homology-modeling server. *Nucleic Acids Research* 2003. Vol. 31(13), P. 3381–3385.
- [31] Dallakyan S., Olson A. J. Small-molecule library screening by docking with PyRx. *Methods in Molecular Biology* 2015. Vol. 1263, P. 243–250.
- [32] Hodgson J. ADMET – turning chemicals into drugs. *Nature Biotechnology* 2001. Vol. 19(8), P. 722–726.
- [33] Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports* 2017. Vol. 7(1), P. 42717.
- [34] Walters W. P. Going further than Lipinski's rule in drug design. *Expert Opinion on Drug Discovery* 2012. Vol. 7(2), P. 99–107.
- [35] Lagunin A., Stepanchikova A., Filimonov D., Poroikov V. PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances. *Bioinformatics* 2000. Vol. 16(8), P. 747–748.
- [36] Kollman P. Free energy calculations: applications to chemical and biochemical phenomena. *Chemical Reviews* 1993. Vol. 93(7), P. 2395–2417.
- [37] Pearson R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1986. Vol. 83(22), P. 8440–8441.
- [38] Politzer P., Murray J. S. Molecular electrostatic potentials. *ChemInform* 2004. Vol. 35(27), P. 27–34.
- [39] Singh S., Bani Baker Q., Singh D. B. Molecular docking and molecular dynamics simulation. *Bioinformatics: Methods and Applications* 2022. Vol. 1, P. 291–304.
- [40] Duklan S., Saha S., Jakhmola V., Gairola N., Pandey P., Singh M., Kawsar S. M. A. Molecular docking, synthesis, *in vitro* α -amylase and antibacterial activities of newer generation pyrimidine derivatives. *Advanced Journal of Chemistry, Section A* 2024. Vol. 7, P. 459–476.
- [41] Yasmin F., Amin M. R., Hosen M. A., Bulbul M. Z. H., Dey S., Kawsar S. M. A. Monosaccharide derivatives; synthesis, antimicrobial, PASS, antiviral and molecular docking studies against SARS-CoV-2 Mpro inhibitors. *Cellulose Chemistry and Technology* 2021. Vol. 55(5–6), P. 477–499.
- [42] Lafridi H., Almalki F. A., Ben Hadda T., Berredjem M., Kawsar S. M. A., Alqahtani A. M., Esharkawy E. R., Lakhri B., Zgou H. *In silico* evaluation of molecular interactions between macrocyclic inhibitors with the HCV NS 3 protease: docking and identification of antiviral pharmacophore site. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* 2023. Vol. 41(6), P. 2260–2273.
- [43] Yang H., Lou C., Sun L., Li J., Cai Y., Wang Z., Li W., Liu G., Tang Y. admetSAR 2.0: web-service for prediction and optimization of chemical ADMET properties. *Bioinformatics* 2019. Vol. 35(6), P. 1067–1069.

- [44] Wessel M. D., Jurs P. C., Tolan J. W., Muskal S. M. Prediction of human intestinal absorption of drug compounds from molecular structure. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 1998. Vol. 38(4), P. 726–735.
- [45] Pradhan S., Ahashan S. J., Dash J., Dash B. P. Targeting NDM-1 through *in silico* approaches: discovery of potential inhibitors to overcome antimicrobial resistance. *Journal of the Indian Chemical Society* 2026. P. 102395.
- [46] Walum E. Acute oral toxicity. *Environmental Health Perspectives* 1998. Vol. 106, P. 497–503.
- [47] Rana K. M., Maowa J., Alam A., Dey S., Hosen A., Hasan I., Fujii Y., Ozeki Y., Kawsar S. M. A. *In silico* DFT study, molecular docking, and ADMET predictions of cytidine analogs with antimicrobial and anticancer properties. *In Silico Pharmacology* 2021. Vol. 9(1), P. 1–24.
- [48] Morita H., Wu J., Zipes D. P. The QT syndromes: long and short. *The Lancet* 2008. Vol. 372(9640), P. 750–763.
- [49] Maowa J., Hosen M. A., Alam A., Rana K. M., Fujii Y., Ozeki Y., Kawsar S. M. A. Pharmacokinetics and Molecular Docking Studies of Uridine Derivatives as SARS-COV-2 M^{pro} Inhibitors. *Physical Chemistry Research* 2021. Vol. 9(3), P. 385–412.
- [50] Farhana Y., Amin M. R., Hosen A., Kawsar S. M. A. Bromobenzoylation of methyl α -D-mannopyranoside: synthesis and spectral characterization. *Journal of Siberian Federal University Chemistry* 2021. Vol. 14(2), P. 171–183.
- [51] Rana K. M., Ferdous J., Hosen A., Kawsar S. M. A. Ribose moieties acylation and characterization of some cytidine analogs. *Journal of Siberian Federal University Chemistry* 2020. Vol. 13(4), P. 465–478.

EDN: PRCYZX

УДК 547.794.3: 547.914.4:548.737

Synthesis of 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole

Alexander V. Levdansky* and Vladimir A. Levdansky

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Federal Research Center

“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 16.01.2026, received in revised form 03.02.2026, accepted 10.02.2026

Abstract. A two-step synthesis of 1,2,3-thiadiazole 28-oxo-allobetulin from 28-oxo-allobetulon was carried out for the first time. By condensation of 28-oxo-allobetulon with semicarbazide hydrochloride in an ethanol medium in the presence of potassium hydroxide, an intermediate 28-oxo-allobetulin 3-semicarbazone was obtained. Its subsequent heterocyclization using the Hurd-Mori reaction in a methylene chloride medium in the presence of thionyl chloride resulted in the production of 28-oxoallobetulin 1,2,3-thiadiazole in a yield of 78.6 %. The structure of 28-oxo-allobetulin 3-semicarbazone and 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole was confirmed using FTIR and NMR spectroscopy, and the composition was determined by elemental analysis.

Keywords: 28-oxo-allobetulon, 28-oxo-allobetulin 3-semicarbazone, Hurd-Mori reaction, 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole.

Acknowledgments. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2026–0010 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS”.

Citation: Levdansky A. V., Levdansky V. A. Synthesis of 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 161–169. EDN: PRCYZX



Синтез 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина

А. В. Левданский, В. А. Левданский

Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Впервые осуществлен двухстадийный синтез 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина из 28-оксо-аллобетулона. Путем конденсации 28-оксо-аллобетулона с гидрохлоридом семикарбазида в среде этанола в присутствии гидроксида калия получен промежуточный 3-семикарбазон 28-оксо-аллобетулина. Последующая его гетероциклизация с использованием реакции Харда-Моури в среде хлористого метилена в присутствии хлористого тионила привела к получению 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина с выходом 78,6 %. Строение 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина и 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина установлено с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, а состав – элементным анализом.

Ключевые слова: 28-оксо-аллобетулон, 3-семикарбазон 28-оксо-аллобетулина, реакция Харда-Моури, 1,2,3-тиадиазол 28-оксо-аллобетулина.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН проект FWES-2026–0010 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Левданский А. В., Левданский В. А. Синтез 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 161–169. EDN: PRCYZX

Введение

Синтетические трансформации природных соединений с целью разработки биологически активных препаратов стали основой активно развивающегося научного направления тонкого органического синтеза и медицинской химии. Наибольшее внимание исследователей привлекают соединения, о биологической активности которых имеются достоверные данные. Соединениями, сочетающими доступность с биологической активностью, богат класс тритерпеноидов [1–7]. Во многих научных публикациях показано, что химическая модификация биологически активных природных веществ приводит в ряде случаев к интересным результатам – новые соединения оказываются более эффективными и обладающими более широким спектром действия. Одним из важнейших преимуществ биологически активных веществ растительного происхождения и препаратов, полученных на их основе, является их низкая токсичность по отношению к животным даже при высоких концентрациях [1, 2, 6, 7].

Целесообразность проведения химических трансформаций природных тритерпеноидов – бетулина и его производных, вполне очевидна, если принять во внимание широкий спектр их биологической активности [1–8].

Среди производных бетулина, аллобетулина, 28-оксо-аллобетулина и др. выявлены соединения с противоязвенной, противовирусной, противовоспалительной иммунорегуляторной активностями [2, 8, 9]. Тритерпеновые соединения, содержащие 1,2,3-тиадиазольный фрагмент, обладают разнообразной биологической активностью, среди них также обнаружены высокоактивный дефолиант хлопчатника и иммуномодулятор растений [9]. Производные аллобетулина, в структуру которых включен 1,2,3-тиадиазольный фрагмент, обладают цитотоксической активностью [2, 11]. Тиадиазольный гетероцикл входит в состав цефалоспориновых антибиотиков. Использование реакции Харда-Моури для получения 1,2,3-тиадиазолов на основе тритерпеноидов исследовано на примере метилового эфира бетулоновой кислоты [9], А-нор производного аллобетулина [10], аллобетулина [11, 12] и 24-нор-аллобетулина [13]. В работе [14] показано, что производное аллобетулина – 28-оксо-аллобетулон обладает противовоспалительной, противогерпетической активностью и может использоваться в качестве ингибитора размножения вируса гриппа H7N 1.

С целью синтеза новых биологически активных веществ для нас представляло интерес ввести 1,2,3-тиадиазольный фрагмент в структуру 28-оксо-аллобетулона.

Экспериментальная часть

Исходный 28-оксо-аллобетулон был получен в две стадии. Первая стадия – получение бетулоновой кислоты окислением бетулина реактивом Джонса в ацетоне по методике [15]. Вторая – обработка бетулоновой кислоты трифторуксусной кислотой в хлороформе [14]. Трифторуксусная кислота производства ООО «Кемикал Лайн» (Санкт-Петербург, Россия).

Синтез 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина

В трёхгорлую колбу объёмом 50 мл, снабжённую мешалкой и обратным холодильником, заливали 25 мл этилового спирта и при перемешивании добавляли 0,20 г гидроксида калия. После растворения гидроксида калия загружали 1,14 г (2,5 ммоль) 28-оксо-аллобетулона и 0,39 г (3,5 ммоль) гидрохлорида семикарбазида, смесь перемешивали при кипячении 6 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Реакционную массу охлаждали и выливали в 150 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали при комнатной температуре и перекристаллизовали из этилового спирта. Выход 0,92 г (72,0 %). Вещество белого цвета. Т.разл. >330 °С. ИК-спектр: (KBr, ν , см⁻¹) 3477, 2943, 2867, 1762, 1688, 1561, 1448, 1387, 1327, 1214, 1198, 1170, 1118, 1096, 1016. ЯМР ¹H спектр (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.88, 0.92, 0.96, 0.97, 1.05, 1.06, 1.17 (21H, s, 7CH₃), 1.20–2.40 (24H, m, CH, CH₂), 3.96 (1H, s, H-19), 4.80 и 6.12 (2H, NH₂), 7.74 (1H, NH). ЯМР ¹³C спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 13.55, 15.45, 15.92, 19.38, 19.47, 21.27, 23.46, 23.95, 25.53, 26.50, 27.85, 28.44, 28.75, 31.95, 32.33, 33.20, 33.56, 36.09, 37.08, 38.52, 40.00, 40.57, 41.26, 46.10, 46.68, 50.24, 55.29, 85.94 (C-19), 157.79 (C=O), 158.83 (C-3), 179.75 (C-28). Найдено, %: C 72.37; H 9.31; N 8.04. C₃₁H₄₉N₃O₃. Вычислено, %: C 72.80; H 9.59; N 8.22.

Синтез 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина

В коническую колбу объёмом 100 мл загружали 0,51 г (1,0 ммоль) 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина, заливали 25 мл безводного хлористого метилена и при перемешивании добавляли одной порцией 1,5 мл свежеперегнанного тионилхлорида. Смесь оставляли в тёмном месте

на 24 ч при температуре 18–20 °С, затем разбавляли 25 мл воды, добавляли 25 мл хлористого метилена и промывали в делительной воронке 10 %-ым водным раствором карбоната натрия (3×40 мл) и водой (3×40 мл). Промытый раствор хлористого метилена сушили над безводным сульфатом магния и упаривали в вакууме на ротационном испарителе. Сухой остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на оксиде алюминия. Выход 0.39 г (78.6 %). Вещество белого цвета. Т.разл. 335 °С. ИК-спектр: (KBr, ν , см^{-1}) 2948, 2868, 1766, 1519, 1450, 1386, 1362, 1254, 1216, 1194, 1153, 1016, 967. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.85, 0.93, 0.99, 1.01, 1.06, 1.41, 1.52 (21H, s, 7 CH_3), 1.00–2.00 (20H, m, CH_2 , CH), 2.35 (1H, d, J=16.5, H-1), 3.24 (1H, d, J=16.4, H-1), 3.98 (1H, s, H-19). ЯМР ^{13}C спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.60, 15.22, 16.49, 19.11, 21.48, 23.50, 23.96, 25.51, 26.41, 27.93, 28.75, 31.26, 31.94, 32.33, 32.73, 33.59, 36.09, 36.35, 37.72, 38.78, 40.04, 40.73, 46.13, 46.66, 49.69, 52.78, 85.89 (C-19), 145.11 (C-2), 165.62 (C-3), 179.62 (C-28). Найдено, %: C 72.21; H 8.59; N 5.33; S 6.30. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 72.58; H 8.87; N 5.64; S 6.45.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Flash EATM-1112 (Thermo Quest Italia). Т.пл. измеряли на приборе Electrothermal A9100 (Electrothermal Engineering Ltd., Великобритания).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в области длин волн 400–4000 см^{-1} в таблетках KBr (3 мг образца / 300 мг KBr). Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS (версия 5.0).

ЯМР ^{13}C -спектры регистрировали в среде CDCl_3 при температуре 25 °С на спектрометре Bruker Avance III 600 МГц (Bruker, Германия) с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Результаты и обсуждение

Из многочисленных тритерпеновых производных, содержащих кетогруппу, наше внимание привлек 28-оксо-аллобетулон как вещество с известной биологической активностью и легко получаемое из бетулоновой кислоты.

В продолжение работы по синтезу производных тритерпеноидов, содержащих 1,2,3-тиадиазольный фрагмент, нами впервые получен 1,2,3-тиадиазол 28-оксо-аллобетулин. Синтез осуществлён в две стадии. Первая стадия – синтез 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина из 28-оксо-аллобетулона и гидрохлорида семикарбазида в этаноле в присутствии гидроксида калия. Вторая – гетероциклизация 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина в безводном хлористом метиле в присутствии тионилхлорида с получением 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина (рис. 1).

Состав 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина и 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина подтверждён элементным анализом, а строение – сравнением полученных данных ИК- и ЯМР-спектроскопии с литературными данными для близких по строению соединений.

Сравнительный анализ ИК-спектров исходного 28-оксо-аллобетулона (рис. 2) и 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина (рис. 3) показал, что после замещения кетогруппы в ИК-спектре 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина в области 3477 см^{-1} наблюдается сильная полоса, принадлежащая валентным колебаниям атомов водорода N–H группы. При этом отсутствует полоса поглощения при 1710 см^{-1} , принадлежащая 3-кетогруппе тритерпеноида, и появляется новая полоса поглощения в области 1688 см^{-1} , принадлежащая C=O семикарбазона. Присутствие по-

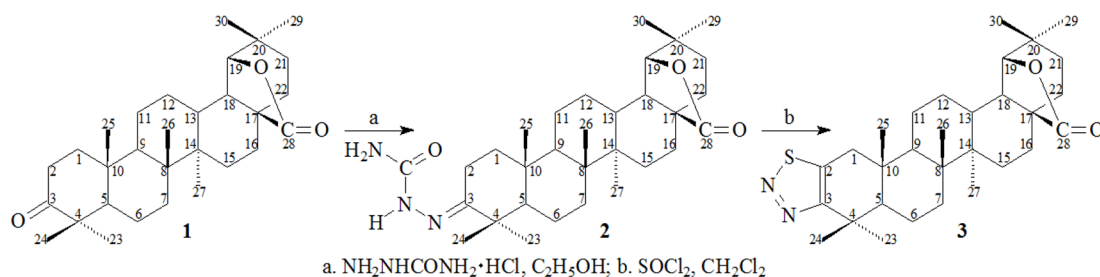


Рис. 1. Схема синтеза 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина

Fig. 1. Scheme of synthesis of 1,2,3-thiadiazole 28-oxo-allobetulin

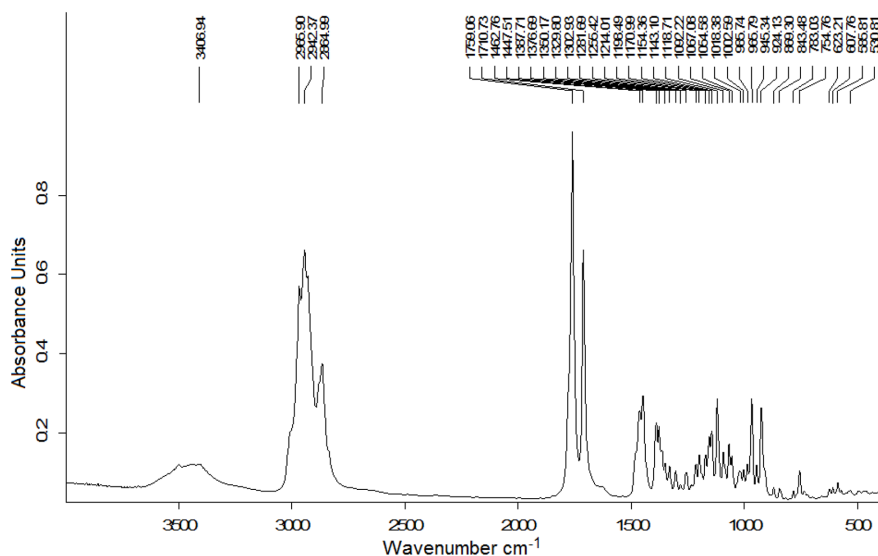


Рис. 2. ИК-спектр исходного 28-оксо-аллобетулона

Fig. 2. FTIR spectrum of initial 28-oxyallobetulone

лос поглощения в ИК-спектрах 28-оксо-аллобетулона, 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина и 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина (рис. 4) в области $1759\text{--}1766\text{ cm}^{-1}$, принадлежащей колебаниям оксогруппы при атоме углерода C 28, указывает на устойчивость этих веществ в процессе их химической трансформации.

В работе [9], посвященной синтезу 1,2,3-тиадиазола на основе метилового эфира бетулоновой кислоты, показано, что в спектрах ^1H ЯМР 3-семикарбазона метилового эфира бетулоновой кислоты протоны групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ наблюдаются в виде мультиплета или уширенного сигнала в области 7,10–8,60 м.д. В ^1H ЯМР-спектре полученного 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина сигналы протонов групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ наблюдаются в виде уширенного сигнала в областях 4,80 и 6,12 (NH_2) и 7,74 (NH) м.д. В ^1H ЯМР-спектре 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина сигналы протонов групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ отсутствуют, что подтверждает образование 1,2,3-тиадиазольного цикла.

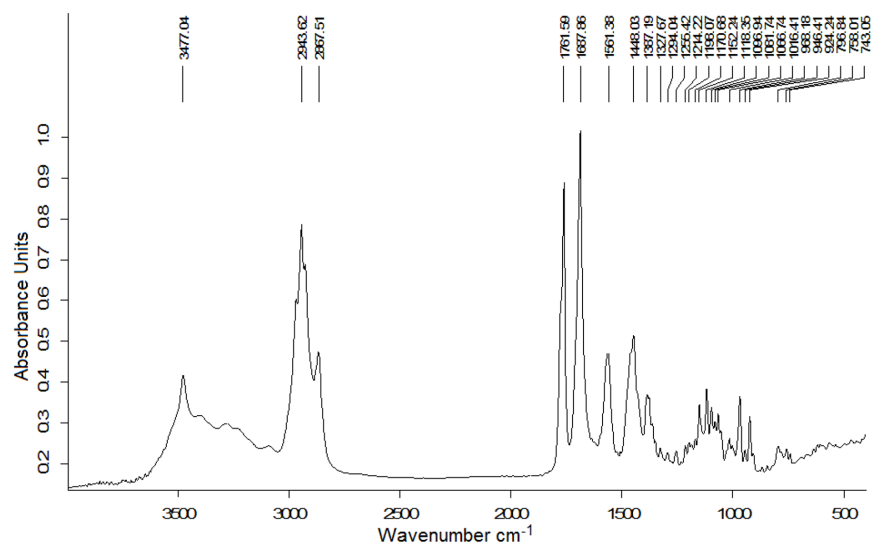


Рис. 3. ИК-спектр 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина

Fig. 3. FTIR spectrum of 28-oxo-allobetulin 3-semicarbazone

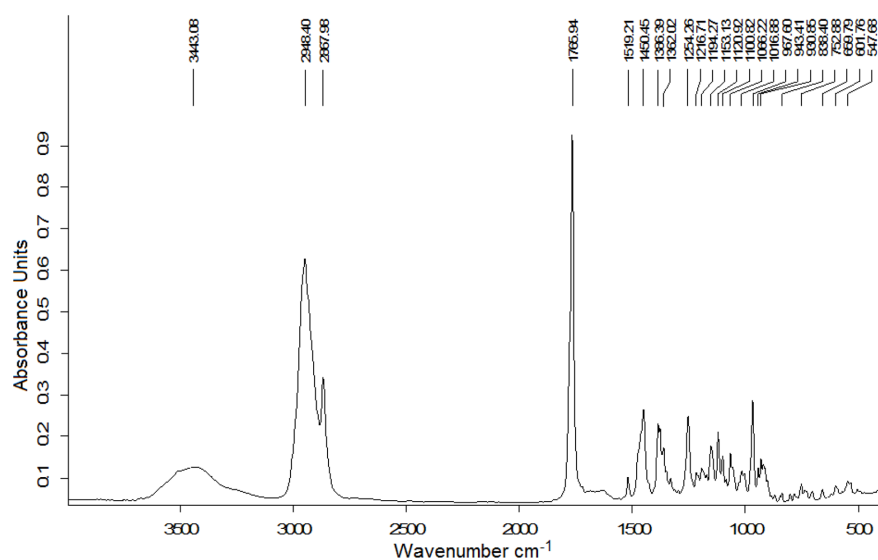
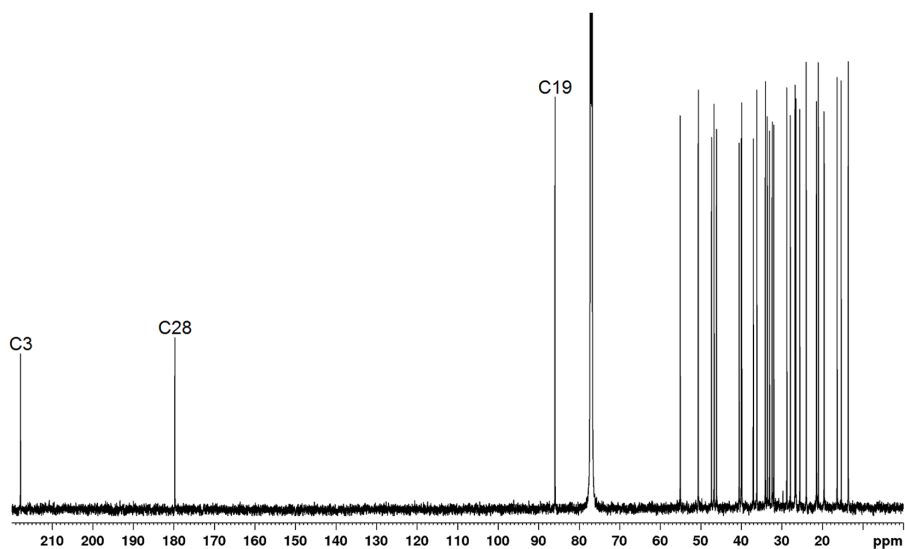
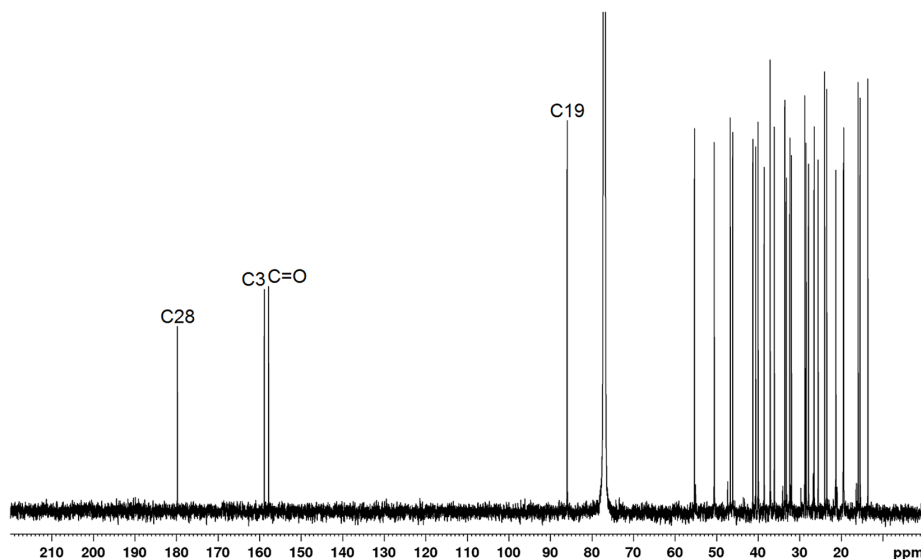


Рис. 4. ИК-спектр 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина

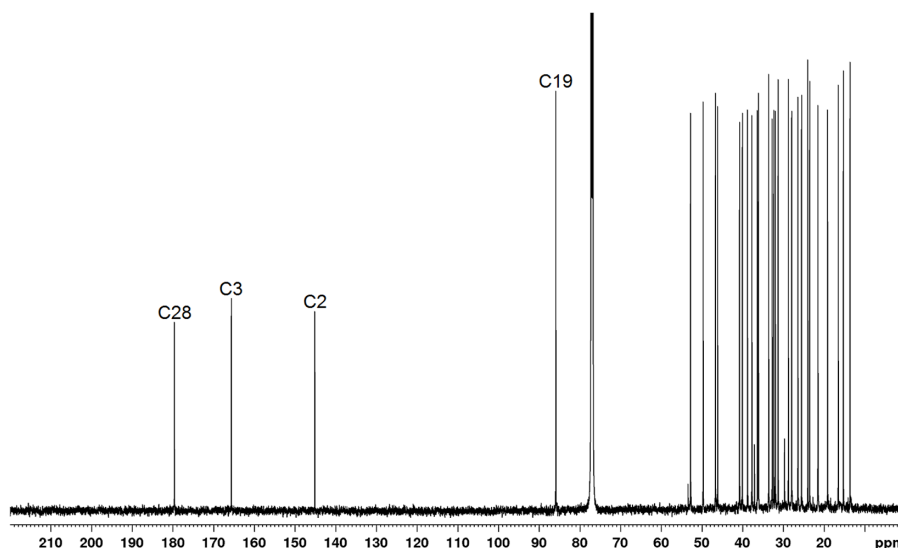
Fig. 4. FTIR spectrum of 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole

Изучение ^{13}C ЯМР-спектров исходного 28-оксо-аллобетулона (рис. 5), 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина (рис. 6) и 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина (рис. 7) показало, что сигналы атомов углерода С 3 и С 28 в 28-оксо-аллобетулоне находятся в области 217,82 и 179,71 м.д. соответственно, а в 3-семикарбазоне 28-оксо-аллобетулина сигнал атома С 3 сме-

Рис. 5. ^{13}C ЯМР-спектр исходного 28-оксо-аллобетулонаFig. 5. ^{13}C NMR spectrum of initial 28-oxo-allobetuloneРис. 6. ^{13}C ЯМР-спектр 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулинаFig. 6. ^{13}C NMR spectrum of 28-oxo-allobetulin 3-semicarbazone

стился в сильное поле от 217,82 к 158,83 м.д. и появился новый сигнал при 157,79 м.д., принадлежащий атому $\text{C}=\text{O}$ семикарбазона.

В работах, посвященных 1,2,3-тиадиазольным производным метилового эфира бетулоновой кислоты [9], аллобетулина [11, 12], 24-нор-аллобетулина [13] и А-нор производного аллобетулина [10], установлено, что в ^{13}C ЯМР-спектрах сигналы атомов углерода тритерпеноидов, участвующие в формировании 1,2,3-тиадиазольного гетероцикла, наблюдаются в области

Рис. 7. ^{13}C ЯМР-спектр 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулинаFig. 7. ^{13}C NMR spectrum of 28-oxo-allobetulin 1,2,3-thiadiazole

145.4–147.0 м.д. (C 2) и 165.6–162.0 м.д. (C 3). В ^{13}C ЯМР-спектре синтезированного 1,2,3-тиадиазола 28-оксо-аллобетулина (рис. 7) сигналы атомов углерода наблюдаются при 145.11 м.д. (C-2) и 165.62 м.д. (C-3). Во всех ^{13}C ЯМР спектрах полученных соединений (рис. 5–7) присутствует сигнал атома C 28 при 179.75 и 179.62 м.д. Это подтверждает то, что в результате химической модификации структура 28-оксо-аллобетулина не изменяется.

Заключение

Впервые изучено получение 1,2,3-тиадиазольного производного на основе 28-оксо-аллобетулина. 1,2,3-Тиадиазол 28-оксо-аллобетулина получен с использованием реакции Харда-Моури из 3-семикарбазона 28-оксо-аллобетулина, синтезированного из 28-оксо-аллобетулоне и гидрохлорида семикарбазида в среде этанола в присутствии гидроксида калия. Строение полученных веществ установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а состав – элементным анализом.

Список литературы / References

- [1] Kazakova O.B., Smirnova I.E., Khusnutdinova E.F., Zhukova O.S., Fetisova L.V., Apryshko G.N., Medvedeva N.I., Yamansarov E. Yu., Baikova I.P., Nguyen T.T., Thu H.D.T. Synthesis and cytotoxicity of allobetulin derivatives. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2014. Vol. 40(5). P. 558–567. https://doi.org/10.1134/S_1068162014050082
- [2] Khusnutdinova E.F., Smirnova I.E., Kazakova O.B. Synthesis and cytotoxicity of 28-oxo-allobetulinone derivatives. *Chem. Nat. Compd.* 2020. Vol. 56(3). P. 465–471. <https://doi.org/10.1007/s10600-020-03064-5>
- [3] Grishko V.V., Tolmacheva I.A., Pereslavytseva A.V. Triterpenoids with a five-membered a-ring: Distribution in nature, transformations, synthesis, and biological activity. *Chem. Nat. Compd.* 2015. Vol. 51(1). P. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s10600-015-1193-z>

- [4] Jonnalagadda S.C., Suman P., Morgan D. C., Seay J. N. Chapter 2 – Recent developments on the synthesis and applications of betulin and betulinic acid derivatives as therapeutic agents. *Stud. Nat. Prod. Chem.* 2017. Vol. 53. P. 45–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63930-1.00002-8>
- [5] Dehaen W., Mashentseva A.A., Seitembetov T.S. Allobetulin and its derivatives: synthesis and biological activity. *Molecules.* 2011. Vol. 16(3). P. 2443–2466. <https://doi.org/10.3390/molecules16032443>
- [6] Bildziukevich U., Özdemir Z., Wimmer Z. Recent achievements in medicinal and supramolecular chemistry of betulinic acid and its derivatives. *Molecules.* 2019. Vol. 24(19). 3546. <https://doi.org/10.3390/molecules24193546>
- [7] Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., Mehrbod P., Khadem F., Behrouj H., Aghanoori M.-R., Machaj F., Ghamsari M., Rosik J., Hudecki A., Afkhami A., Hashemi M., Los M. J., Mokarram P., Madrakian T., Ghavami S. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnol. Adv.* 2020. Vol. 38. 107409. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008>
- [8] Li Y., Geng J., Liu Y., Yu S., Zhao G. Thiadiazole – a promising structure in medicinal chemistry. *ChemMedChem.* 2013. Vol. 8(1). P. 27–41. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201200355>
- [9] Flekhter O.B., Tret'yakova E.V., Medvedeva N.I., Baltina L. A., Galin F.Z., Tolstikov G. A., Bakulev V.A. Synthesis of 1,2,3-thiadiazolo terpenoids on the basis of cyclopentanopimaric and betulonic acids. *Russ. J. Org. Chem.* 2004. Vol. 40(1). P. 90–92. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000034915.91472.fb>
- [10] Medvedeva N.I., Flekhter O.B., Tret'yakova E. V., Galin F.Z., Baltina L. A., Spirikhin L. V., Tolstikov G. A. Synthetic transformations of higher terpenoids: XI. Synthesis of A-nor-5bH-19b,28-epoxy-18a-olean-3-one derivatives. *Russ. J. Org. Chem.* 2004. Vol. 40(8). P. 1092–1097. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000045887.67489.44>
- [11] Ngoc T.D. Synthesis and characterization of some new 1,2,3-thiadiazole and 1,2,3-selenadiazole triterpene derivatives from allobetulone and 2-oxoallobetulin. *Synth. Commun.* 2020. Vol. 50(11). P. 1665–1671. <https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1750655>
- [12] Levdansky V.A. Synthesis of allobetulin 1,2,3-thiadiazole. *Chem. Nat. Compd.* 2023. Vol. 59(5). P. 1015–1016. <https://doi.org/10.1007/s10600-023-04183-5>
- [13] Zakirova L.M., Baikova I.P., Gatilov Y.V., Rybalova T.V., Polovyanenko D.N., Kazakova O.B. New amino-derivatives of 24-nor-allobetulin. *Chem. Nat. Compd.* 2024. Vol. 60(6). P. 1072–1076. <https://doi.org/10.1007/s10600-024-04522-0>
- [14] Flekhter O.B., Nigmatullina L. R., Baltina L. A., Karachurina L. T., Galin F.Z., Zarudii F. S., Tolstikov G. A., Boreko E. I., Pavlova N. I., Nikolaeva S. N., Savinova O. V. Synthesis of betulinic acid from betulin extract and study of the antiviral and antiulcer activity of some related terpenoids. *Pharm. Chem. J.* 2002. Vol. 36(9). P. 484–487. <https://doi.org/10.1023/A:1021844705853>
- [15] Levdansky V.A., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N. Method for preparing betulonic acid from *Betula pendula* birch bark. *Chem. Nat. Compd.* 2016. Vol. 52(4). P. 766–768. <https://doi.org/10.1007/s10600-016-1770-9>

EDN: YAQAON

УДК 547.773

Cyclocondensation of 3-Hydroxyimino-1-methoxypentane-2,4-dione with Substituted Hydrazines

Pavel S. Bobrov^{a*},

Anastasiia V. Bobrova^a, Aleksey V. Lyubyashkin^a,

Timur Y. Ivanenko^{b, c} and Georgii A. Suboch^a

^a*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center*

*“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 17.09.2025, received in revised form 02.02.2026, accepted 06.02.2026

Abstract. The cyclocondensation of 3-hydroxyimino-1-methoxypentane-2,4-dione with methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, and phenylhydrazine was investigated for the first time, yielding promising 4-nitrosopyrazoles with a methoxymethyl substituent at the 3- or 5-position. The reaction affords two regioisomeric 3(5)-methyl-4-nitrosopyrazoles, with the 3-methyl-substituted isomers predominating (ratios ranging from 1.25:1 to 5.7:1). Total yields of the regioisomers range from 27 to 75 %, depending on the hydrazine structure. The synthesized compounds were characterized using IR, NMR, UV–Vis spectroscopy, and GC–MS.

Keywords: nitrosopyrazole, hydrazine, methoxyacetylacetone, cyclocondensation, diketone.

Acknowledgements. NMR studies were carried out as part of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (FWES-2026–0011), using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: pavel.bobrov96@mail.ru

Citation: Bobrov P. S., Bobrova A. V., Lyubyashkin A. V., Ivanenko T. Y., Suboch G. A. Cyclocondensation of 3-Hydroxyimino-1-methoxypentane-2,4-dione with Substituted Hydrazines. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 170–176. EDN: YAQAON



Циклоконденсация 3-гидроксимино- 1-метоксипентан-2,4-диона с замещёнными гидразинами

П. С. Бобров^{а*}, А. В. Боброва^а,
А. В. Любяшкин^а, Т. Ю. Иваненко^{б, в}, Г. А. Субоч^а

^аСибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Впервые изучена циклоконденсация 3-гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-диона с метил-, этил-, пропил-, изопропил- и фенилгидразином, приводящая к перспективным 4-нитрозопиразолам с метоксиметильным заместителем в 3 или 5 положениях. Реакция протекает с образованием двух региоизомерных 3(5)-метил-4-нитрозопиразолов с преобладанием 3-метилзамещённых изомеров (соотношение 1.25:1–5.7:1). Суммарные выходы региоизомеров составляют 27–75 % в зависимости от структуры исходного гидразина. Впервые полученные соединения охарактеризованы с использованием методов ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

Ключевые слова: нитрозопиразол, гидразин, метоксияцетилацетон, циклоконденсация, дикетон.

Благодарности. ЯМР-исследования проведены в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (FWES-2026–0011) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Бобров П. С., Боброва А. В., Любяшкин А. В., Иваненко Т. Ю., Субоч Г. А. Циклоконденсация 3-гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-диона с замещёнными гидразинами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 170–176. EDN: YAQAON

Введение

Гетероциклические соединения составляют основу большинства современных лекарственных средств за счёт их структурного разнообразия и выраженной биологической активности. 1-Метоксипентан-2,4-дион (метоксияцетилацетон), относящийся к классу β -дикетонов, широко применяется в синтезе различных азотистых гетероциклов, включая пиримидины [1], хинолины [2], фураноны [3], β -карболины [4], пиразолы [5], хиноксалины [6] и витамин В 6 [7, 8]. В то же время нитрозопроизводное метоксияцетилацетона (3-гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-дион) до настоящего времени в подобных циклоконденсациях практически не изучался, имеются только единичные попытки гетероциклизации с его участием [6]. В случае успешного циклообразования данного нитрозодикетона появляется возможность введения дополнительной функциональной группы с существенным изменением биологической активности новых соединений. Кроме того, введение нитрозогруппы в гетероароматические соединения открывает широчайшие возможности перехода к различным классам органических соединений с увеличением полезной биологической активности [9–11]. Таким образом, настоящее исследование направлено на синтез ранее неизвестных и перспективных метоксиметилзамещённых нитрозопиразолов.

Результаты и обсуждение

Для синтеза исходного метоксияцетилацетона получен метиловый эфир метоксиуксусной кислоты из монохлоруксусной кислоты в соответствии со схемой (рис. 1).

Сложноэфирной конденсацией метилметоксияцетата с безводным ацетоном по модифицированной методике [12] получено натриевое производное метоксияцетилацетона **1**, ко-

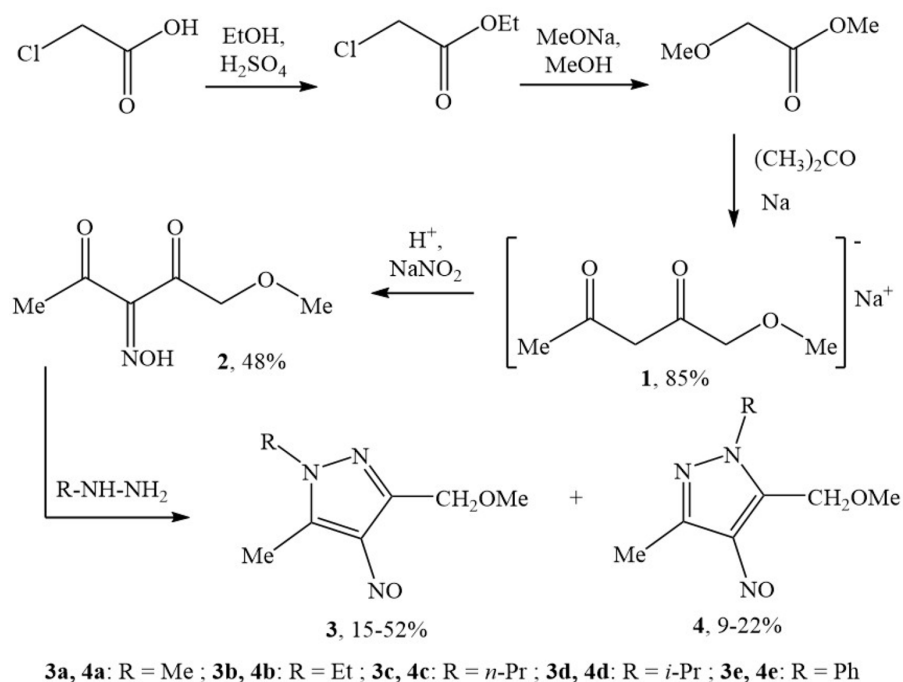


Рис. 1. Синтез метоксиметилзамещённых нитрозопиразолов

Fig. 1. Synthesis of methoxymethyl-substituted nitrosopyrazoles

торое нитрозировали нитритом натрия в кислой среде с образованием 3-гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-диона **2**.

Взаимодействие полученного гидроксиминола **2** с замещёнными гидразинами изучали в водном растворе при комнатной температуре. Проведённые эксперименты с метил-, этил-, *n*-пропил-, *i*-пропил- и фенилгидразином показали, что реакция протекает успешно с образованием соответствующих метоксиметилзамещённых нитрозопиразолов в виде двух региоизомеров **3a-e** и **4a-e**, разделение которых осуществляли с помощью колоночной хроматографии. Выходы 5-метилзамещённых изомеров нитрозопиразолов **3** во всех случаях превосходят выходы 3-метилзамещённых региоизомеров **4**, что может объясняться электронными и стерическими факторами в исходных соединениях. Значительное снижение суммарных выходов фенилзамещённых **3e** и **4e** относительно 1-алкилзамещённых нитрозопиразолов **3a-d**, **4a-d**, возможно, связано с более низкой нуклеофильностью и стерическими затруднениями фенилгидразина по сравнению с алкилгидразинами. Поскольку данное превращение весьма чувствительно к стерическим затруднениям, выделить 1-изопропил- и 1-*n*-пропилзамещённые нитрозопиразолы **4c**, **4d** удалось только в следовых количествах.

Отнесение региоизомеров выполнено с помощью ЯМР-спектроскопии на основании химических сдвигов сигналов протонов метильных групп в 3 или 5 положениях пиразольного кольца [13]. Так, характерной особенностью 3-метилзамещённых изомеров **4** является значение химических сдвигов 2.18–2.27 м.д. для уширенного синглета 3-метильной группы, в то время как уширенный синглет протонов 5-метильной группы для нитрозопиразолов **3** зарегистрирован в более слабом поле в области 2.86–2.95 м.д. Сигналы протонов метиленовой группы метоксиметильного заместителя расположены в области 4.33–4.46 м.д. для **3** и 5.16–5.22 м.д. для **4** в виде уширенных синглетов, а сигналы протонов метоксигрупп обнаружены в области 3.27–3.38 м.д. Для фенилзамещённых **3e**, **4e** характерно наличие мультиплетов в области 7.57–7.71 м.д., что подтверждает наличие ароматического заместителя.

Электронные спектры впервые полученных нитрозопиразолов содержат максимумы поглощения $n \rightarrow \pi$ перехода нитрозогруппы в области 662–679 нм ($\epsilon = 52\text{--}75$) для изомеров **3** и 675–696 нм ($\epsilon = 40\text{--}66$) для нитрозопиразолов **4**. В ИК-спектрах содержатся полосы поглощения в области 1338–1351 cm^{-1} , что также подтверждает наличие нитрозогруппы в продуктах циклоконденсации и соответствует литературным данным для нитрозопиразолов [14]. В хромато-масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов метоксиметилзамещённых нитрозопиразолов.

Экспериментальная часть

Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ с использованием пластин Sorbfil ПТСХ-АФ-В (Россия), пятна детектировали в УФ-свете. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 600 (600.13 МГц) в ДМСО- d_6 . Электронные спектры записывали на спектрофотометре HELIOS OMEGA в кварцевой кювете 1 см при концентрации 1×10^{-2} моль/л в EtOH. Масс-спектры регистрировали на приборе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 (100). ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-микроскопа SpecTRA TECH InspectIR на базе ИК-Фурье спектрофотометра Impact 400. Исследуемый образец наносили на пластину с позолоченным покрытием, создавали тонкий

ровный слой с помощью роликового ножа, укладывали на столик микроскопа и записывали спектр НПВО. Диапазон волновых чисел 4000–650 см⁻¹, детектор МСТ/А, объектив Si Caplugs, с разрешением 1.928 см⁻¹, количество сканирований 64, ПО OMNIC 5.1 E.S.P. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000.

Синтез натриевой соли 1-метоксипентан-2,4-диона (1). В абсолютный бензол (15 мл), содержащий 2.5 г (108.7 ммоль) измельчённого натрия, в течение 30 мин при перемешивании вводили смесь безводного ацетона (5.37 г, 92.6 ммоль) и метилметоксиацетата (11.1 г, 106.7 ммоль). По окончании введения реакционную смесь перемешивали при 50 °С до полного растворения металлического натрия, осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили. Выход 12.08 г (85 %), бежевый порошок. Полученную соль использовали в дальнейшем синтезе без дополнительной очистки.

3-Гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-дион (2). Натриевое производное **1** (4.46 г, 29.2 ммоль) растворяли в водной серной кислоте 7 % (33 мл), охлаждали до 0 °С и медленно вводили раствор нитрита натрия (2.284 г, 33.1 ммоль) в воде (9.7 мл) при постоянном перемешивании, поддерживая температуру 0–2 °С. По окончании введения реакционную массу перемешивали 30 мин, продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт сушили безводным сульфатом натрия и упаривали под вакуумом. Остаток (жёлтая смола) досушивали в эксикаторе над гидроксидом калия до постоянной массы и использовали в дальнейшем синтезе без дополнительной очистки. Выход 2.23 г (48 %).

Общая методика синтеза нитрозопиразолов 3а-е. Изонитрозодикетон **2** (0.2 г, 1.26 ммоль) растворяли в воде (4 мл) и добавляли соответствующий гидразин (1.26 ммоль). Реакционную массу перемешивали в течение 5 мин, затем экстрагировали диэтиловым эфиром (3×10 мл), экстракты объединяли и сушили безводным сульфатом натрия, затем упаривали под вакуумом и хроматографировали на колонке с силикагелем (8 г, 70–230 mesh; элюент гексан-этилацетат, 9:1).

3-(Метоксиметил)-1,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (3а). Выход 0,112 г (53 %), голубое масло. Электронный спектр (EtOH), λ_{max} , нм (ε): 668 (60). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ, м.д.: 2.86 уш.с (3H, CH₃), 3.27 с (3H, OCH₃); 3.83 с (3H, N-CH₃); 4.35 уш.с (2H, CH₂). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 170 (100) [M+1]⁺, 138 (69). Найдено, %: С 49.55, Н 6.52, N 24.90. С₇H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 49.70, Н 6.55, N 24.84.

3-(Метоксиметил)-5-метил-4-нитрозо-1-этил-1Н-пиразол (3b). Выход 0,104 г (45 %), синее масло. Электронный спектр (EtOH), λ_{max} , нм (ε): 668 (52). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ, м.д.: 1.38 т (3H, CH₃), 2.90 уш.с (3H, CH₃), 3.28 с (3H, OCH₃), 4.16–4.20 м (2H, CH₂), 4.35 уш.с (2H, CH₂). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 183 (6) [M]⁺, 182 (100). Найдено, %: С 52.21, Н 7.17, N 22.99. С₈H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: С 52.45, Н 7.15, N 22.94.

3-(Метоксиметил)-5-метил-4-нитрозо-1-пропил-1Н-пиразол (3с). Выход 0,116 г (47 %), голубое масло. Электронный спектр (EtOH), λ_{max} , нм (ε): 669 (58). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ, м.д.: 0.90 т (3H, CH₃), 1.81–1.84 м (2H, CH₂), 2.89 уш.с (3H, CH₃), 3.27 с (3H, OCH₃), 4.12 т (2H, CH₂), 4.35 уш.с (2H, CH₂). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 198 (76) [M+1]⁺, 178 (100). Найдено, %: С 54.99, Н 7.64, N 21.25. С₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С 54.81, Н 7.67, N 21.30.

3-(Метоксиметил)-5-метил-4-нитрозо-1-изопропил-1Н-пиразол (3d). Выход 0,13 г (51 %), синее масло. Электронный спектр (EtOH), λ_{max} , нм (ε): 662 (75). Спектр ЯМР ¹H (600

MHz, DMSO-d₆), δ , м.д.: 1.42 д (6H, 2CH₃), 2.92 уш.с (3H, CH₃), 3.28 с (3H, OCH₃), 4.33 уш.с (2H, CH₂), 4.71–4.73 м (1H, CH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 198 (100) [M+1]⁺, 178 (27), 166 (25). Найдено, %: C 54.85, H 7.66, N 21.29. C₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: C 54.81, H 7.67, N 21.30.

3-(Метоксиметил)-5-метил-4-нитрозо-1-фенил-1H-пиразол (3e). Выход 0,045 г (15 %), зелёное масло. Электронный спектр (EtOH), $\lambda_{\max}$, нм (ϵ): 679 (56). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ , м.д.: 2.95 уш.с (3H, CH₃), 3.33 с (3H, OCH₃), 4.46 уш.с (2H, CH₂), 7.58–7.71 м (5H, Ph). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 232 (100) [M+1]⁺, 200 (62). Найдено, %: C 62.11, H 5.64, N 18.22. C₁₂H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: C 62.33, H 5.67, N 18.17.

5-(Метоксиметил)-1,3-диметил-4-нитрозо-1H-пиразол (4a). Выход 0,047 г (22 %), голубое масло. Электронный спектр (EtOH), $\lambda_{\max}$, нм (ϵ): 683 (40). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ , м.д.: 2.18 уш.с (3H, CH₃); 3.38 с (3H, OCH₃); 3.88 с (3H, N-CH₃); 5.20 уш.с (2H, CH₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2987 (C–H), 1349 (N=O), 1270 (C–O), 1091 (C–O–C). Найдено, %: C 49.47, H 6.52, N 24.79. C₇H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: C 49.70, H 6.55, N 24.84.

5-(Метоксиметил)-3-метил-4-нитрозо-1-этил-1H-пиразол (4b). Выход 0,047 г (20 %), синее масло. Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ , м.д.: 1.40 т (3H, CH₃); 2.18 уш.с (3H, CH₃), 4.20–4.23 м (2H, CH₂), 5.22 уш.с (2H, CH₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1351 (N=O), 1274 (C–O), 1091 (C–O–C). Найдено, %: C 52.53, H 7.16, N 22.93. C₈H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: C 52.45, H 7.15, N 22.94.

5-(Метоксиметил)-3-метил-4-нитрозо-1-фенил-1H-пиразол (4e). Выход 0,034 г (12 %), голубые кристаллы, т.пл. = 74°C. Электронный спектр (EtOH), $\lambda_{\max}$, нм (ϵ): 229 (12400), 309 (17400), 696 (54). Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, DMSO-d₆), δ , м.д.: 2.27 уш.с (3H, CH₃), 3.36 с (3H, OCH₃), 5.16 уш.с (2H, CH₂), 5.57–5.75 м (5H, Ph). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1340 (N=O), 1272 (C–O), 1112 (C–O–C). Найдено, %: C 62.35, H 5.66, N 18.17. C₁₂H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: C 62.33, H 5.67, N 18.17.

Заключение

Циклоконденсация 3-гидроксимино-1-метоксипентан-2,4-диона с монозамещёнными гидразинами приводит к ранее не описанным метоксиметилзамещённым 4-нитрозопиразолам. Реакция протекает с образованием двух региоизомерных 3(5)-метил-4-нитрозопиразолов с преобладанием 3-метилпиразольных производных. В результате исследований получено 10 ранее неизвестных соединений, строение которых подтверждено с использованием методов ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Список литературы / References

- [1] Chu-Moyer M.Y., Ballinger W.E., Beebe D.A., Berger R., Coutcher J.B., Day W.W., Li J., Mylari B.L., Oates P.J., Weekly R.M. Orally-Effective, Long-Acting Sorbitol Dehydrogenase Inhibitors: Synthesis, Structure–Activity Relationships, and in Vivo Evaluations of Novel Heterocycle-Substituted Piperazino-Pyrimidines. *J. Med. Chem.* 2002. Vol 45(2), P. 511–528. DOI: 10.1021/jm010440g
- [2] Atechian S., Nock N., Norcross R.D., Ratni H., Thomas A.W., Verron J., Masciadri R. New vistas in quinoline synthesis. *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63(13), P. 2811–2823. DOI: 10.1016/j.tet.2007.01.050
- [3] Langer P., Eckardt T., Schneider T., Göbel C., Herbst-Irmer R. Efficient Synthesis of γ -Alkylidenetetronic Esters by Sequential Lewis Acid Catalyzed [3 + 2] Cyclizations and Palladium-

Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* 2001. Vol. 66(7), P. 2222–2226. DOI: 10.1021/jo005565s

[4] Bobowski G. Synthesis of 1-substituted-2,3,4,9-tetrahydro-(2-oxopropyl)-1H-pyrido [3,4-b] indoles and their base-catalyzed rearrangements to N- [2-[2-(1-alkyl-3-oxobutenyl)-1H-indol-3-yl] ethyl]acetamides. *J. Het. Chem.* 1983. Vol. 20, P. 267–272. DOI: 10.1002/jhet.5570200202

[5] Fukuda T., Goto R., Kiho T., Ueda K., Muramatsu S., Hashimoto M., Aki A., Watanabe K., Tanaka N. Discovery of DS 79182026: A potent orally active hepcidin production inhibitor. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2017. Vol. 27(16), P. 3716–3722. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.07.004

[6] Jiao Y.-X., Wu L.-L., Zhu H.-M., Qin J.-K., Pan C.-X., Mo D.-L., Su G.-F. Tandem C–N Bond Formation through Condensation and Metal-Free N-Arylation: Protocol for Synthesizing Diverse Functionalized Quinoxalines. *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82(8), P. 4407–4414. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00011

[7] Mariella R.P., Belcher E.P. α -Oxygenated Pyridines. IV. The Synthesis of an Isomer of Pyridoxamine. *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74(16), P. 4049–4051. DOI: 10.1021/ja01136a023

[8] Wenner W., Plati J. T. Derivatives of 2-pyridone. *J. Org. Chem.* 1946. Vol. 11(6), P. 751–759. DOI: 10.1021/jo01176a016

[9] Bobrov P.S., Kirik S.D., Peterson I. V., Suboch G. A. Regioselective synthesis of novel nitroso-pyrazolylquinoxalines via HOAc-mediated cyclocondensation of 2-hydroxyimino-1,3-diketones with hydrazinylquinoxalines. *Org. Biomol. Chem.* 2023. Vol. 21, P. 3604–3614. DOI: 10.1039/D3OB00356F

[10] Бобров П.С., Аненко Д. С., Кодониди И. П., Абисалова И. Л., Сергеева Е. О., Саджая Л. А., Петерсон И.В., Субоч Г.А. Новые производные N-бензотиазолилпиразола с выраженной антиоксидантной активностью. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2022. Vol. 15(4), С. 496–506. [Bobrov P.S., Anenko D. S., Kodonidi I. P., Abisalova I. L., Sergeeva E. O., Sajaya L. A., Peterson I. V., Suboch G. A. Novel N-benzothiazolylpyrazole derivatives with pronounced antioxidant activity. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2022. Vol. 15(4), P. 496–506 (In Russ.)]

[11] Bobrova A.V., Krasnov P.O., Povarov I. G., Bobrov P.S., Lyubyashkin A. V., Suboch G. A., Tovbis M. S. Facile synthesis and sulfonylation of 4-aminopyrazoles. *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1230, 129912. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.129912

[12] Bruce W.F., Coover H. W. Jr. Pyridine Derivatives. I. 3-Cyano-4-ethoxymethyl-6-methyl-2-pyridone and Some Related Transformation Products. *J. Am. Chem. Soc.* 1944. Vol 66(12), P. 2092–2094. DOI: 10.1021/ja01240a026

[13] Bobrov P.S., Kirik S.D., Krasnov P.O., Lyubyashkin A.V., Suboch G.A., Tovbis M. S. Cyclocondensation of 2-Hydroxyimino-1-(naphthalen-1-yl)butane-1,3-dione with Alkyl Hydrazines Leading to Substituted 4-Nitrosopyrazoles. *ChemistrySelect.* 2020. Vol. 5, P. 8289–8294. DOI: 10.1002/slct.202002574

[14] Nakamoto K., Rundle R.E. Spectroscopic Study of the Monomer and the Dimer in Nitrosobenzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78(6), P. 1113–1118. DOI: 10.1021/ja01587a008

EDN: EMPLIY

УДК 547.473.2+547.596.4+542.943+542.957

Synthesis and Antioxidant Properties of Novel Nitrogen-Containing Cyclogesanone Derivatives

Shokhrukh M. Okhirov^a,
Elvira R. Latypova^{*a}, Shamil M. Salikhov^b,
Aleksander N. Lobov^b, Ekaterina S. Meshcheryakova^c,
Leonard M. Khalilov^c, Karina S. Sharaeva^a,
Irina V. Safarova^a and Rifkat F. Talipov^a

^a*Ufa University of Science and Technology*

Ufa, Russian Federation

^b*Ufa Institute of Chemistry –*

a Separate Structural Unit of the Ufa Federal Research Center

Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

^c*Institute of Petrochemistry and Catalysis –*

a Separate Structural Unit of the Ufa Federal

Research Center of the Russian Academy of Sciences

Ufa, Russian Federation

Received 18.11.2025, received in revised form 24.02.2026, accepted 03.03.2026

Abstract. Transformations of industrially available cyclohexanone towards potentially pharmacologically active, according to the Pass Online program, nitrogen-containing compounds using the Prins reaction as the fundamental reaction are proposed. The antioxidant activity of the synthesized compounds was studied using a kinetic model of the initiated oxidation of 1,4-dioxane. It is shown that some of the tested compounds possess antioxidant properties

Keywords: cyclohexanone, Prins reaction, oxime, Beckman rearrangement, antioxidant activity.

Acknowledgements. The work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education No. 125020601627-6. The IR and NMR spectra were recorded on the equipment of the Central Research Laboratory “Chemistry” UfiH UFIC RAS. The RSA experiment was performed within the framework of the RCCP “Agidel” at the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFIC RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lelvirar@mail.ru

Citation: Okhirov Sh. M., Latypova E. R., Salikhov Sh. M., Lobov A. N., Meshcheryakova E. S., Khalilov L. M., Sharaeva K. S., Safarova I. V., Talipov R. F. Synthesis and Antioxidant Properties of Novel Nitrogen-Containing Cyclogesane Derivatives. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 177–188. EDN: EMPLIY



Синтез и антиокислительные свойства новых азотсодержащих производных циклогексанона

Ш. М. Охиров^а, Э. Р. Латыпова^а, Ш. М. Салихов^б,
А. Н. Лобов^б, Е. С. Мещерякова^в, Л. М. Халилов^в,
К. С. Шараева^а, И. В. Сафарова^а, Р. Ф. Талипов^а

^аУфимский университет науки и технологий
Российская Федерация, Уфа

^бУфимский институт химии –
обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук,
Российская Федерация, Уфа
^вИнститут нефтехимии и катализа –
обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук
Российская Федерация, Уфа

Аннотация. Предложены трансформации промышленно доступного циклогексанона в направлении потенциально фармакологически активных, согласно программе Pass Online, азотсодержащих соединений с использованием в качестве основополагающей реакции Принса. Изучена антиокислительная активность синтезированных соединений на кинетической модели инициированного окисления 1,4-диоксана. Показано, что некоторые из тестируемых соединений обладают антиокислительными свойствами.

Ключевые слова: циклогексанон, реакция Принса, оксим, Бекмановская перегруппировка, антиокислительная активность.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № 125020601627-6. Спектры ИК, ЯМР записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. РСА эксперимент выполнен в рамках РЦКП «Агидель» в Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Цитирование: Охиров Ш. М., Латыпова Э. Р., Салихов Ш. М., Лобов А. Н., Мещерякова Е. С., Халилов Л. М., Шараева К. С., Сафарова И. В., Талипов Р. Ф. Синтез и антиокислительные свойства новых азотсодержащих производных циклогексанона. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 177–188. EDN: EMPLIY

Введение

Одним из важнейших алифатических циклических кетонов ввиду своей доступности и возможности широкого спектра трансформаций является циклогексанон (1). На его основе можно получить большое количество фармакологически активных соединений. Так, к примеру [1–2], этил 6-(6-метокси-2-нафтил)-2-оксо-4-*R*-циклогекс-3-ен-1-карбоксилаты проявляют анти-микробную и антигрибковую активность. 6-Карбэтокси-5-*R*-3-(3,5-дибром-4-метоксифенил)-2-циклогексеноны проявляют антимикробную, противотуберкулезную и антигрибковую активность. 6-Гидрокси-2,6-диметил-1,3-диэтоксикарбонилциклогексанон обладает успокаивающим и снотворным эффектом. В данной работе предложены трансформации кетона (1) в направлении потенциально фармакологически активных, согласно программе Pass Online, азотсодержащих производных с использованием ранее предложенной нами схемы [3], в которой в качестве основополагающей была использована реакция Принса. Известно, что, варьируя условия проведения вышеуказанной именной реакции, можно получить широкий спектр кислородсодержащих соединений [4–7], которые легко трансформируются в азотсодержащие производные [3].

Результаты и их обсуждение

Известно, что на основе 3- и 3, 5-алкилированных циклогексанонов при взаимодействии с формальдегидом по реакции Принса можно получить трициклические соединения – пропелланы [8]. Однако при этом данные по синтезу трициклических соединений на основе промышленно доступного циклогексанона не встречаются. Поэтому с использованием разработанной нами ранее методики проведения реакции Принса (HCHO , TiCl_4 , 61 °C), которая была ранее успешна применена для трансформации (*R*)-(+)–пулегона в направлении азотсодержащих производных через трициклическое производное [3], получено трудно идентифицируемое в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C индивидуальное соединение 2. Использование различных по полярности дейтерированных растворителей (бензол, хлороформ, диметилсульфоксид) не привело к существенному изменению картины спектра. Известно [9], что повышение температуры проведения ЯМР-анализа может привести к усреднению сигналов ЯМР. На самом деле использование дейтерированного диметилсульфоксида в качестве растворителя при снятии ЯМР-спектров и повышение температуры проведения анализа до 90 °C (рис. 1, 2) позволили получить картину ЯМР-спектров, при которых удалось расшифровать структуру соединения.

В результате соединение 2 идентифицировано как тетрагидро-8а,4а-(эпоксиметано-метоксиметано)бензо[1,3]диоксан, что было подтверждено также методом рентгеноструктурного анализа. Полученное соединение 2 включает два 1,3-диоксановых и одно циклогексановое кольца в конформации кресло (рис. 3). В цис-тетраоксадекалиновом фрагменте аксиальные неподеленные пары атомов кислорода O9 и O11 относительно этой системы колец ориентированы внутрь, тогда как O1 и O3 – наружу. Цис-тетраоксабициклический фрагмент содержит O–C–O участки, для которых характерен аномерный эффект [10]. Поэтому длины O1–C2, O1–C8а, O3–C2, O9–C8а, O9–C10 и O11–C10 связей отличаются от стандартной величины (1.43 Å [11]) и составляют 1.4128(14), 1.4119(10), 1.3927(14), 1.4401(11), 1.4085(12) и 1.3950(14) Å соответственно.

Далее трициклическое соединение 2 подвергли обработке 10 % HCl при кипячении в течение 5 часов [3]. В результате получено спиросоединение 3 – 2,9-метил-2,4-диоксапиро[5.5]ундекан-7-он. В спектре ЯМР ^{13}C спиросоединения 3 карбонильная группа регистрируется при

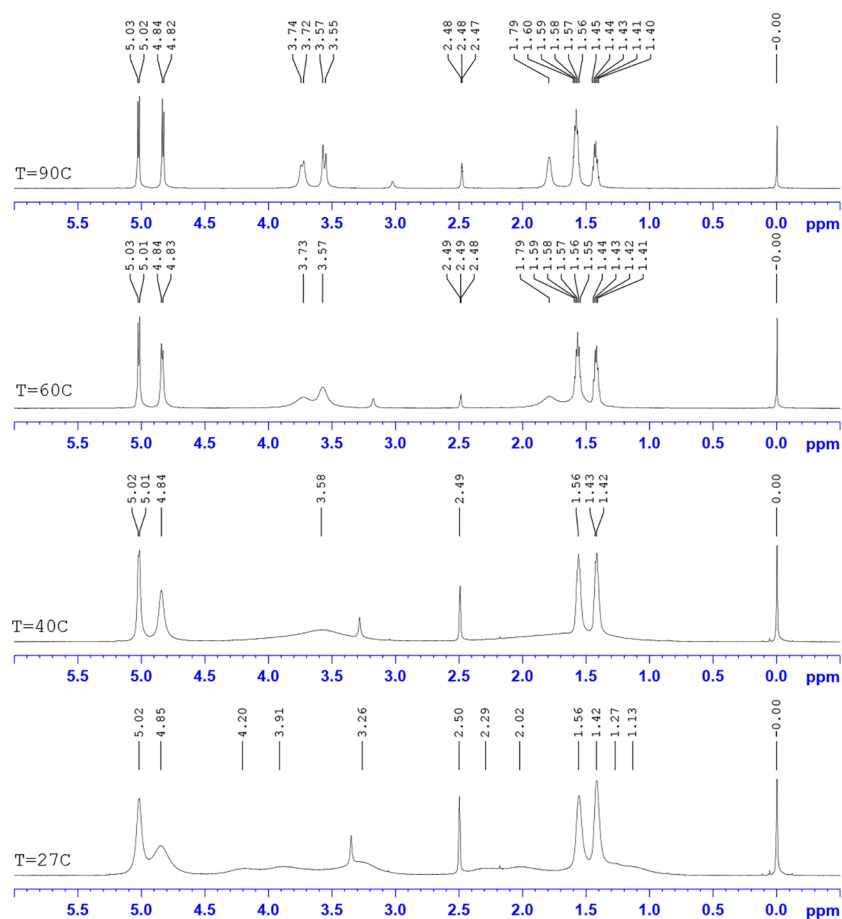


Рис. 1. Температурная зависимость ^1H ЯМР-спектра соединения 2 в растворе DMSO-d_6 , 500 МГц

Fig. 1. Temperature dependence of the ^1H NMR spectrum of compound 2 in DMSO-d_6 solution, 500 MHz

211.73 м.д., четвертичный узловой атом спиросоочленения C-6 проявляется при 48.50 м.д. Корреляционные пики H-1(5)/C-7, H-3/C-1(5), H-1(5)/C-6 и H-1(5)/C-3 в спектрах HMBC подтверждают образование бис-спиросо соединения с 1,3-диоксо-фрагментом и расположение кето-группы в положении C-7.

Действием на спиросо соединение 3 солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в присутствии пиридина (Py) при комнатной температуре выделили N-[(7E,9R)-9-метил-2,4-диоксаспиро[5.5]ундекан-7-илидин)гидроксилamin 4. Бекмановская перегруппировка оксима 4 с использованием P_2O_5 позволила синтезировать лактам 5. Об образовании лактама 5 свидетельствуют сигналы карбонильного атома углерода при 176.30 м.д. и узлового четвертичного атома углерода C-6 при 51.11 м.д., смещенного в более слабое поле (по сравнению с исходным продуктом), что характерно для C-N связей. Протон NH в спектре ЯМР ^1H проявляется при 6.31 м.д. в виде уширенного синглета и в спектре NOESY имеет корреляционный пик с протонами H-1 и H-5.

Согласно программе PASS Online и Gusar Online [12] соединения 2–5 могут проявлять различные виды биологической активности при их низкой токсичности.

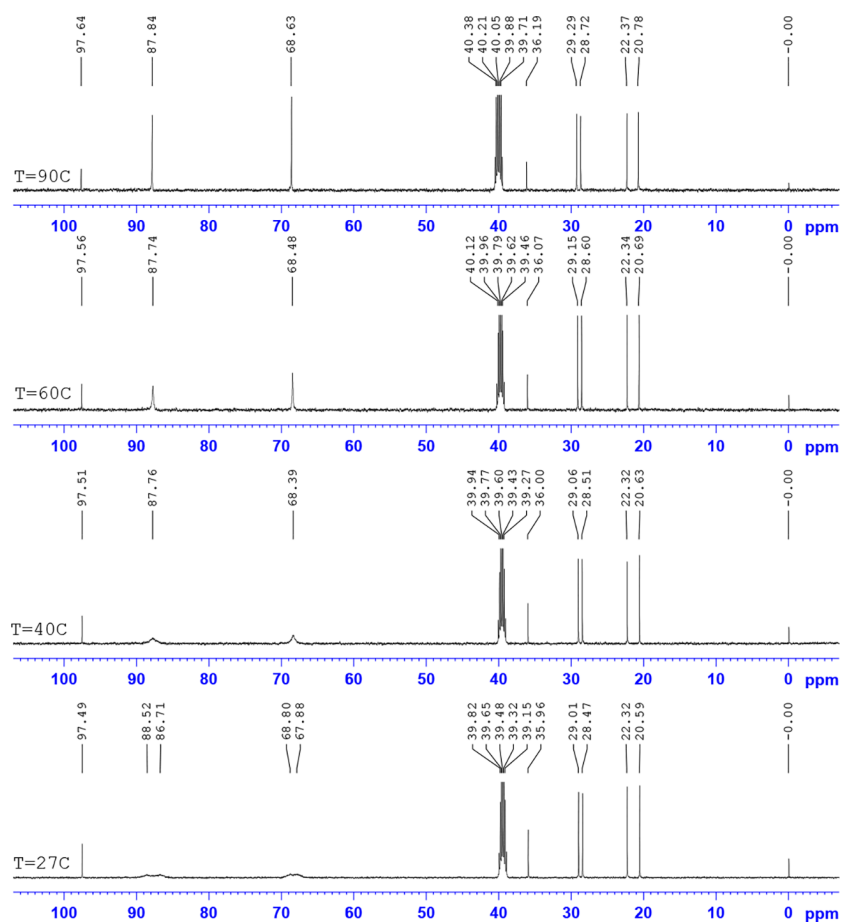


Рис. 2. Температурная зависимость $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектра соединения 2 в растворе DMSO- d_6 , 500 МГц

Fig. 2. Temperature dependence of the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound 2 in DMSO- d_6 solution, 500 MHz

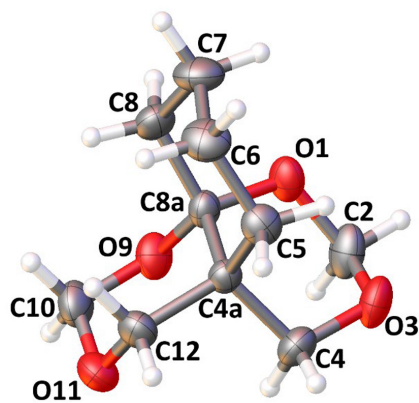
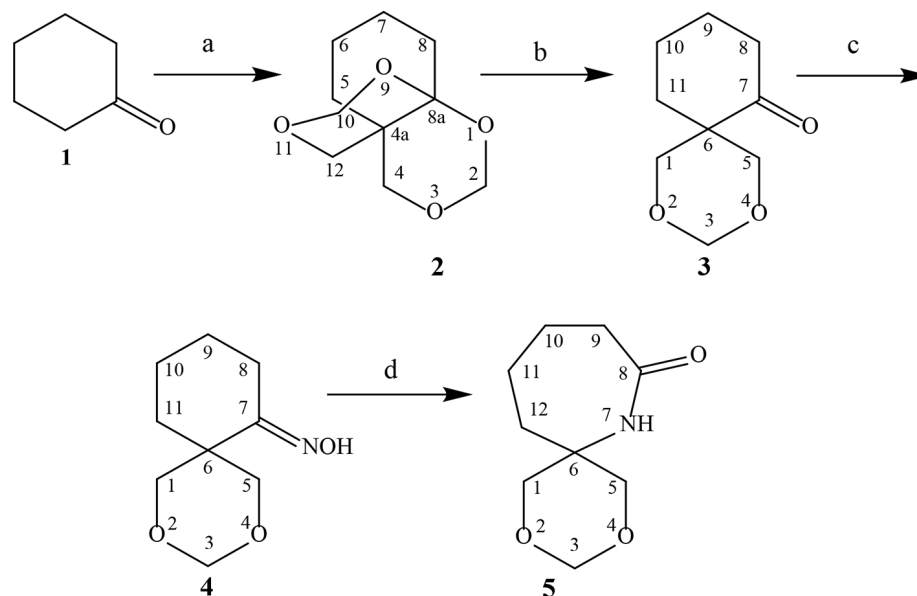


Рис. 3. Молекулярная структура соединения 2

Fig. 3. Molecular structure of compound 2



Условия проведения реакции: а) HCHO , TiCl_4 , CHCl_3 , 61 °С; b) 10 % HCl ; c) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, Py ; d) P_2O_5 , 61 °С.

Изучение соответствия синтезированных соединений критериям лекарственного сходства согласно правилам Липински, Вебера, Мюгге, Гозе, Игана с использованием online платформы SwissADME [13] показало (табл. 1), что соединения 2–5 практически удовлетворяют вышеуказанным правилам: соединение 2 полностью удовлетворяет вышеуказанным правилам. В соединениях 3–5 имеется лишь одно несоответствие правилу Мюгге – их молекулярная масса меньше 200, что не является критичным.

На примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана была изучена антиокислительная активность синтезированных соединений 2–5 [14]. Кинетический эксперимент проводили при $T = 348 \text{ K}$ и скорости инициирования $V_i = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ M/c}$ в присутствии инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН) [15].

В условиях эксперимента окислительный процесс протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи [16]. Ингибирующую способность оценивали по скорости поглощения кислорода при окислении субстрата в присутствии исследуемого ряда соединений 2–5. Из кинетических кривых (рис. 4–5) следует, что с увеличением концентрации

Таблица 1. Данные анализа ADMET соединений 2–5 in silico

Table 1. ADMET compounds 2–5 in silico analysis data

	MW, г/моль	MlogP/WlogP/XlogP	NHA	NHD	TPSA, Å ²	NA	NRB	NR
2	200,23	0,60/1,25/0,86	4	0	36,92	10	0	3
3	170,21	0,60/1,12/0,37	3	0	35,53	9	0	2
4	185,22	0,56/1,36/0,63	4	1	51,05	9	0	2
5	185,22	0,15/0,04/-0,22	3	1	47,56	8	0	2

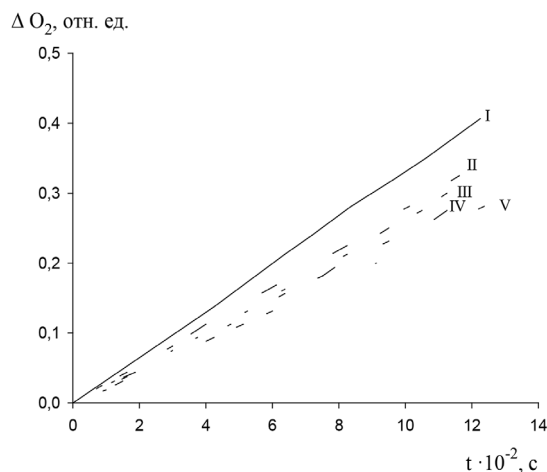


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в отсутствии [I] и присутствии добавок соединения 4, взятых в концентрациях: [II]·10⁴ M = 0.77; [III] = 2.05; [IV] = 3.85; [V] = 5.14. T = 348 K, V_i = 2.4·10⁻⁷ M/c

Fig. 4. Oxygen uptake kinetic curves for the oxidation of 1,4-dioxane in the absence of [I] and in the presence of compound 4 additives taken at concentrations: [II]·10⁴ M = 0.77; [III] = 2.05; [IV] = 3.85; [V] = 5.14. T = 348 K, V_i = 2.4·10⁻⁷ M/s

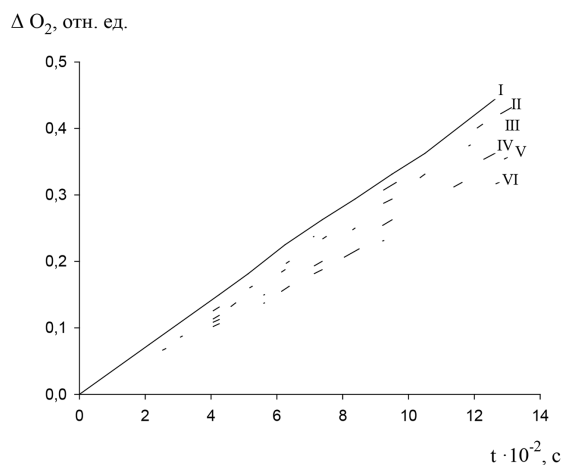


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в отсутствии [I] и присутствии добавок соединения 5, взятых в концентрациях: [II]·10⁴ M = 1.39; [III] = 2.78; [IV] = 4.17; [V] = 5.55; [VI] = 8.33. T = 348 K, V_i = 2.4·10⁻⁷ M/c

Fig. 5. Oxygen uptake kinetic curves for the oxidation of 1,4-dioxane in the absence of [I] and in the presence of compound 5 additives taken at concentrations: [II] · 10⁴ M = 1.39; [III] = 2.78; [IV] = 4.17; [V] = 5.55; [VI] = 8.33. T = 348 K, V_i = 2.4 · 10⁻⁷ M/s

соединений 4, 5 скорость поглощения кислорода уменьшается. Введение добавок соединений 2, 3 в окисляющийся субстрат не приводит к снижению скорости поглощения кислорода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ряду исследованных соединений антиокислительные свойства проявили оксим 2,4-диоксапиро[5.5]ундекан-7-она (4) и 2,4-диокса-7-азоспиро[5,6]додекан-8-он (5).

Таблица 2. Количественные кинетические параметры реакции инициированного окисления 1,4-диоксана в присутствии соединений 4, 5

Table 2. Quantitative kinetic parameters of the reaction of initiated oxidation of 1,4-dioxane in the presence of compounds 4, 5

InH	[InH]·10 ⁴ , M	V·10 ⁶ , M/c	$f k_{\text{ing}} \cdot 10^{-3}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
	0	4.07±0.4	
4	0.77	3.36±0.3	7.5±0.7
	2.05	3.09±0.3	
	3.85	2.81±0.2	
	5.14	2.68±0.2	
5	1.39	3.96±0.3	3.1±0.3
	2.78	3.79±0.3	
	4.17	3.45±0.3	
	5.55	3.20±0.3	
	8.33	2.95±0.2	

Из экспериментальных данных определены значения констант скоростей обрыва цепи, из величин которых следует, что соединения 4, 5 обладают умеренными антиокислительными свойствами (табл. 2). Полученные значения кинетического параметра $f k_{\text{ing}}$ на два порядка меньше по сравнению с известными антиоксидантами, такими как α -токоферол и тролокс [17].

Можно предположить, что снижение скорости окислительного процесса в присутствии соединений 4, 5 обусловлено заменой активных алкилпероксильных радикалов 1,4-диоксана на малоактивные радикальные интермедиаты, которые образуются в результате отрыва атома водорода от активного центра ингибитора, содержащего слабые N–H и O–H связи.

Таким образом, в результате трансформаций циклогексанона 1 синтезированы новые соединения, азотсодержащие производные которых 4, 5 проявили антиокислительные свойства.

Методика эксперимента

Инфракрасные спектры эмульсий искоемых соединений в вазелиновом масле (и гексахлорбутадиене (ГХБД)) между стеклами из KBr регистрировались на воздухе при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре «IR Prestige» («Shimadzu»). Спектры ЯМР (δ , м.д., J/Гц) получали на спектрометре Bruker Avance-III (500.13 МГц (¹H), 125.47 МГц (¹³C)) в CDCl₃ или DMSO-d₆ относительно ТМС. Хроматографический анализ проводили на приборе Хромос ГХ-1000 (Дзержинск, Россия) с пламенно-ионизационным детектором на насадочной колонке (SE-30 (5 %)) длиной 3 м, диаметром 3 мм. Газ-носитель – азот (30 мл/мин). Анализ выполняли при температуре испарителя 210 °С, температуре детектора 260 °С и температурном режиме колонки 38 °С (3 мин.) – 15 °С/мин – 190 °С (0.6 мин.). Растворители сушили по стандартным методикам. Колоночную хроматографию выполняли на SiO₂ (L, 60–200 мкм) марки «Lancaster» (England). Контроль ТСХ проводили на SiO₂ марки «Silufol» (Чехия). Для хроматографии использовали петролейный эфир (ПЭ) с т. кип. 40–70 °С.

Детали рентгеноструктурного эксперимента соединения 2:

Рентгеноструктурное исследование соединения 2 выполнено на четырехкружном дифрактометре Agilent XCalibur (Gemini, Eos) (графитовый монохроматор, MoK α излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -сканирование, $2\theta_{\max} = 62^\circ$). Сбор и обработка данных произведены с помощью программы CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2021), версия 1.171.41.111a. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены по модели «наездника» со следующими условиями: длина связей C–H = 0.970 Å, U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C). Уточнение проводили с использованием комплекса программ SHELX [18, 19]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры 2 приведены в табл. 3.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC).

Таблица 3. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры 2

Table 3. Crystallographic parameters and details of structure refinement 2

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₁₀ H ₁₆ O ₄
Молекулярный вес	200.23
Температура, К	293(2)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , <i>Z</i> =4
<i>a</i> , Å	8.5670(6)
<i>b</i> , Å	7.8508(7)
<i>c</i> , Å	14.1885(9)
Объем, Å ³	952.38(12)
ρ , г/см ³	1.396
$\mu_{\text{эксп.}}$, мм ^{−1}	0.107
Собрано отражений	23931
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4884
GOOF	1.032
<i>R</i> 1 ($I > 2\sigma(I)$ и для всех)	0.0523 (0.0930)
<i>wR</i> 2	0.1338 (0.1571)
Остаточные пики электронной плотности, мин./макс., $e/\text{Å}^3$	0.31/−0.25
CCDC	2401641

(4ar,8ar)-Тетрагидро-8a,4a-(эпоксиметанометоксиметано)бензо [1,3]диоксан (2). К перемешиваемому раствору циклогексанона **1** (5 г, 0.05 моль) в CHCl₃ (50 мл) добавляли параформ (НСНО)_n (9 г, 0.30 моль) и TiCl₄ (1.52 г, 0.01 моль). Реакционную массу перемешивали при кипячении 61 °С в течение 50 ч. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную массу отфильтровывали от непрореагировавшего (НСНО)_n, промывали насыщенными раство-

рами NaCl (3 x 30мл) и NaHCO₃ (до pH ~7), сушили Na₂SO₄, упаривали и хроматографировали на SiO₂. Выделили 7.00 г (54 %) соединения **2** в виде белых кристаллов (т.пл. 86–88 °С). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆ at T = 90 °С, δ, м.д., J/Гц): 1.43 (м, 2H, C(6) H); 1.58 (м, 4H, C(5) H, C(7) H); 1.79 (уш. м, 2H, C(8) H); 3.56 (д, C(4(12))H_A, ²J = 11.4); 3.73 (д, C(4(12))H_B, ²J = 11.4); 4.83 (д, C(2(10))H_A, ²J = 6.1); 5.02 (д, C(2(10))H_B, ²J = 6.1). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆ at T = 90°C, δ м.д.): 20.78 (C(6)), 22.37 (C(7)), 28.72 (C(5)), 29.29 (C(8)), 36.12 (C(4a)), 68.36 (C(4)(12)), 87.84 (C(2)(10)), 97.64 (C(8a)).

2,4-диоксаспиро[5.5]ундекан-7-он (3). К раствору трицикла **2** (3г, 0.015 моль) в н-C₆H₁₄ (52.3 мл) при перемешивании добавляли 10 % HCl (51 мл, 0.15 моль) и кипятили в течение 5 часов. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную массу разбавляли гексаном, промывали насыщенными растворами NaCl (3 x 30 мл) и NaHCO₃ (до pH ~7), сушили Na₂SO₄, упаривали и хроматографировали на SiO₂. Выделили 2.07 г (81 %) соединения **3**. ИК-спектр, ν/см⁻¹: 1712 (C=O), 1040 (C-O-C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.70–1.75 (м, 2H, C(11) H_A, C(11) H_B); 1.80–1.90 (м, 4H, C(9) H_A, C(9) H_B, C(10) H_A, C(10) H_B); 2.30–2.32 (м, 2H, C(8) H_A, C(8) H_B); 3.75 (д, 2H, C(1) H_B, C(5) H_B, ²J = 12.0); 4.01 (д, 2H, C(1) H_A, C(5) H_A, ²J = 12.0); 4.66 (д, 1H, C(3) H_B, ²J = 6.0); 4.80 (д, 1H, C(3) H_A, ²J = 6.0). ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ м.д.): 20.46 (C(11)), 27.46 (C(10)), 32.73 (C(9)), 39.29 (C(8)), 48.50 (C(6)), 71.28 (C(1)+C(5)), 94.10 (C(3)), 211.73 (C(7)).

Оксим 2,4-диоксаспиро[5.5]ундекан-7-она (4). К раствору спиросоединения **3** (1.1 г, 0.01 моля) в Py (11 мл) при перемешивании добавляли NH₂OH·HCl (1.8 г, 0.03 моль). Через 5 ч реакционную смесь разбавляли EtOAc (50 мл), промывали H₂O (2x20 мл), сушили Na₂SO₄ и упаривали. Остаток перекристаллизовывали из 50 %-ого водного EtOH, получали 0.62 г (52.5 %) оксима **4** в виде белых кристаллов (т.пл 125–127°C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ м.д., J/Гц): 1.60–1.66 (м, 4H, C(10) H_A, C(10) H_B, C(11) H_A, C(11) H_B); 1.76–1.81 (м, 2H, C(9) H_A, C(9) H_B); 2.50–2.54 (м, 2H, C(8) H_A, C(8) H_B); 3.80 (д, 2H, C(1) H_B, C(5) H_B, ²J = 11.3); 3.99 (д, 2H, C(1) H_A, C(5) H_A, ²J = 11.3); 4.75 (д, 1H, C(3) H_B, ²J = 6.0); 4.88 (д, 1H, C(3) H_A, ²J = 6.0); 8.89 (уш.с., 1H, N-OH). ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ м.д.): 20.82 (C(8)), 20.84 (C(11)), 25.72 (C(10)), 32.27 (C(9)), 40.14 (C(6)), 72.61 (C(1)+C(5)), 94.31 (C(3)), 160.42 (C=N).

2,4-диокса-7-азоспиро[5,6]додекан-8-он (5). В одnogорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещали оксим **4** (0.30 г, 1.62 ммоль) в растворе хлороформа (8 мл) и P₂O₅ (0.23 г, 1.62 ммоль). Смесь кипятили в течение 5 часов, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли H₂O (10 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 x 30 мл). Экстракт промывали последовательно насыщенными растворами NaHCO₃ (3 x 15 мл) и NaCl (до pH ~7), сушили MgSO₄ и упаривали. Выделили 0.30 г (78 %) соединения **5** в виде жёлтых кристаллов (т.пл. 152–154 °С). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ м.д., J/Гц): 1.59–1.70 (м, 6H, C(1) H_A, C(10) H_B, C(11) H_A, C(11) H_B, C(12) H_A, C(13) H_B); 2.45–2.50 (м, 2H, C(9) H_A, C(9) H_B); 3.57 (д, 2H, C(1) H_B, C(5) H_B, ²J = 11.2); 3.85 (д, 2H, C(1) H_A, C(5) H_A, ²J = 11.2); 4.64 (д, 1H, C(3) H_B, ²J = 6.0); 4.92 (д, 1H, C(3) H_A, ²J = 6.0); 6.31 (уш.с., 1H, NH). ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ м.д.): 23.13 (C(10)), 23.25 (C(12)), 32.81 (C(11)), 37.21 (C(9)), 51.11 (C(6)), 74.05 (C(1)+C(5)), 94.09 (C(3)), 176.30 (C=O).

Антиокислительную активность соединений **2–5** изучали на основе данных кинетических экспериментов жидкофазного окисления 1,4-диоксана при 348 К. В качестве инициатора использовали азодиизобутиронитрил (АИБН). Кинетические опыты проводили в стеклянном термостатируемом реакторе, в который загружали растворы АИБН и исследуемых соединений в 1,4-диоксане. За поглощением кислорода в газовой фазе следили с помощью универсальной

манометрической дифференциальной установки, устройство которой подробно описано в работе [20].

Эффективность ингибирующего действия тестируемых соединений определяли по скорости поглощения кислорода на начальном участке кинетической кривой. Антиокислительную активность соединений оценивали по результатам эффективной константы скорости ингибирования $fk_{\text{ин}}$.

Список литературы / References

- [1] Mayekar A. N., Li H., Yathirajan H. S., Narayana B., Kumari N. S. Synthesis, characterization and antimicrobial study of some new cyclohexenone derivatives. *International Journal of Chemistry* 2010. Vol. 2(2), P. 114. DOI 10.5539/ijc.v2n2p114.
- [2] Vyas D. H., Tala S.D., Akbari J.D., Dhaduk M.F., Joshi K. A., Joshi H.S. Synthesis and antimicrobial activity of some new cyanopyridine and cyanopyrans towards *Mycobacterium tuberculosis* and other microorganisms. *Indian Journal of Chemistry* 2009. Vol. 48(6), P. 833–839.
- [3] Ohirov Sh.M., Gromiko N.V., Latypova E.R., Lobov A.N., Ishmetova D.V., Mescheryakova E. S., Khalilov L. M., Talipov R. F. Transformations of (R)-(+)-Pulegone into Potentially Pharmacologically Active N-Containing Derivatives Using the Prins Reaction. *Chemistry of Natural Compounds* 2025. Vol. 61(3), P. 473–477. DOI 10.1007/s10600–025–04681–8.
- [4] Vasiliadou E. S., Gould N.S., Lobo R.F. Zeolite-Catalyzed Formaldehyde–Propylene Prins Condensation. *ChemCatChem* 2017. Vol. 9(23), P. 4417–4425. DOI 10.1002/cctc.201701315.
- [5] Reddy B. S., Reddy V.H., Medaboina D., Sridhar B., Reddy Y.R. A tandem Prins spirocyclization for the stereoselective synthesis of tetrahydrospiro [chroman-2, 4'-pyran] derivatives. *Organic and Biomolecular Chemistry* 2016. Vol. 14(12), P. 3234–3237. DOI 10.1039/C5OB02639C.
- [6] Liu G. Q., Cui B., Xu R., Li Y.M., J. Preparation of trans-2-Substituted-4-halopiperidines and cis-2-Substituted-4-halotetrahydropyrans via AlCl_3 -Catalyzed Prins Reaction. *The Journal of Organic Chemistry* 2016. Vol. 81(12), P. 5144–5161. DOI 10.1021/acs.joc.6b00725.
- [7] Громыко Н. В., Кузеев И. Ф., Латыпова Э. Р., Салихов Ш. М., Талипов Р. Ф. Эффективный способ получения нопола по реакции Принса. *Вестник Башкирского университета* 2019. Т. 24 (2), С. 340–344. [Gromyko N. V., Kuzeev I. F., Latypova E. R., Salikhov Sh. M., Talipov R. F. An effective way to obtain a field by the Prince reaction. *Bulletin of Bashkir University* 2019. Vol. 24 (2), P. 340–344 (In Russ.)]
- [8] Hirano F., Wakabayashi S. Acid-catalyzed reaction of alicyclic ketones with formaldehyde. 3. reaction of 3-methyl-substituted and 3, 5-methyl-substituted cyclohexanones with formaldehyde. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1979. Vol. 52(3), P. 779–783.
- [9] Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Перевод с англ. Устынюка Ю. А., Сергеева Н. М. М.: Мир, 1984. 478 с. [Gunther H. Introduction to NMR spectroscopy. Translation from English Ustynyuk Yu. A., Sergeeva N. M. Moscow: Mir, 1984, 478 p. (In Russ.)]
- [10] Керби Э. Д. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. Перевод с англ. Самошина В. В.; под ред. Зефирова Н. С. М.: Мир, 1985. 171 с. [Kerby E. D. Anomeric effect of oxygenates. Translation from English Samoshina V. V.; Ed. Zefirova N. S. Moscow: Mir, 1985. 171 pp. (In Russ.)]

- [11] Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R.J. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 1987. Vol. 2(12), S 1-S 19. DOI 10.1039/P298700000S 1.
- [12] PASS online www.way2dryg.com
- [13] Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports* 2017. Vol. 7(1), P. 42717. DOI 10.1038/srep42717.
- [14] Sharaeva K. S., Safarova I.V., Okhirov S.M., Latypova E.R., Gerchikov A.Y. Kinetics and Mechanism of Liquid Phase Oxidation of Organic Compounds in the Presence of Cyclohexanone Transformation Products Acting as Antioxidants. *Physical Chemistry Research* 2026. Vol. 14(1), 87–95.
- [15] Сафарова И. В., Шарипова Г.М., Прозорова К.С., Герчиков А.Я. Кинетика и механизм радикально-цепного окисления 1, 4-диоксана, ингибированного добавками фуллерена C60. *Башкирский химический журнал* 2016.Т. 23(2), С. 59–65. [Safarova I.V., Sharipova G.M., Prozorova K.S., Gerchikov A. Ya. Kinetics and mechanism of radical chain oxidation of 1, 4-dioxane inhibited by fullerene S 60 additives. *Bashkir Chemical Journal* 2016. Vol. 23 (2), P. 59–65. (In Russ.)]
- [16] Safarova I. V., Sharaeva K.S., Shaymordanova G.M., Gerchikov A.Y., Spivak A.Y., Nedopekina D.A., Khalitova R.R. Antioxidant Properties of Phenothiazine Derivatives in 1, 4-Dioxane Oxidation: Kinetic Study and Reaction's Mechanism. *Physical Chemistry Research* 2025. Vol. 13(3), P. 455–461. DOI 10.22036/pcr.2025.511684.2652
- [17] Barouh N., Bourlieu-Lacanal C., Figueroa-Espinoza M. C., Durand E., Villeneuve P. Tocopherols as antioxidants in lipid-based systems: The combination of chemical and physicochemical interactions determines their efficiency. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2022. Vol. 21(1), P. 642–688. DOI 10.1111/1541-4337.12867.
- [18] Sheldrick G. M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Foundations of Crystallography* 2015. Vol. 71(1) P. 3–8. DOI 10.1107/S 2053273314026370.
- [19] Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Crystal Structure Communications* 2015. Vol. 71(1), P. 3–8. DOI 10.1107/S 2053229614024218.
- [20] Yakupova L. R., Nasibullina R.A., Shamukaev V.A., Sultanova R.M., Safiullin R.L. Antioxidant activity of 2-aminothiazoles containing a diterpene fragment in the model system of the liquid-phase radical-chain oxidation of 1, 4-dioxane. *Kinetics and Catalysis* 2020. Vol. 61(2), P. 232–237. DOI 10.1134/S 0023158420020123.



Analytical Chemistry

Аналитическая химия

EDN: SALPQC

УДК 543.054; 543.062; 543.62

Special Features of Sample Preparation of Solids from Atmospheric Aerosols for Elemental ICP-MS Analysis

**Aleksandra A. Lomova, Marya Yu. Kropacheva*,
Irina V. Nikolaeva and Stanislav V. Palessky**
*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 10.11.2025, received in revised form 03.02.2026, accepted 10.02.2026

Abstract. A sample preparation method for solids from atmospheric aerosols collected on membrane acetate filters is proposed for element determination by ICP-MS aimed at atmospheric environment monitoring. The method is based on fusion with lithium metaborate following a preliminary ashing stage of the filters containing the aerosols. The preliminary ashing of samples prevents possible ignition of the filters during fusion and reduces the amount of lithium metaborate required. The samples consisted of 0.45 μm membrane acetate filters loaded with suspended particulate matter from the certified reference material – BIL-1, prepared from filtered model solutions. The BIL-1 reference material is a common reference material in terrigenous matter researches. Ashing process was performed in shielded platinum crucibles in a muffle furnace, with gradual heating increments of 50°C, which ensured the absence of substance losses. After ashing, fusion was carried out in the same crucibles according to a well-established procedure. The described sample preparation ensures complete dissolution of a wide range of determined elements, including both rock-forming and trace elements. Detection limits for rock-forming elements range from $3.7 \cdot 10^{-1}$ to $3.3 \cdot 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, for trace elements from $2 \cdot 10^{-2}$ to $60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, for REE from $1 \cdot 10^{-3}$ to $8.4 \cdot 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, and depend significantly on the contamination level of the filters. The analytical uncertainty varies from 1.6 to 21 %. The accuracy of ICP-MS determination of 42 elements using the proposed sample preparation method was validated by comparison with certified (recommended) values for the BIL-1 reference material. Deviations of the obtained mean values for most elements in the BIL-1 reference material on filters, particularly for Al, Si, Na, K, Ca, Zr, Hf, Sc, and rare earth elements, do not exceed or are close to 10 %, indicating the applicability of the proposed sample preparation approach for ICP-MS analysis of solids from atmospheric aerosols.

Keywords: atmospheric suspended solids, acetate filters, fusion with metaborate, ICP-MS.

Acknowledgements. Work is done on state assignment of IGM SB RAS (FWZN-2026-0008) with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. All analytical work was performed at the Analytical Center of multi-elemental and isotope research SB RAS.

Citation: Lomova A. A., Kropacheva M. Yu., Nikolaeva I. V., Palessky S. V. Special Features of Sample Preparation of Solids from Atmospheric Aerosols for Elemental ICP-MS Analysis. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 190–201. EDN: SALPQC



Особенности пробоподготовки твердого вещества атмосферных аэрозолей для элементного МС-ИСП анализа

**А. А. Ломова, М. Ю. Кропачева,
И. В. Николаева, С. В. Палесский**
*Институт геологии и минералогии СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. Предложена методика пробоподготовки твердого вещества атмосферных аэрозолей на мембранном ацетатном фильтре для МС-ИСП определения элементного состава с целью мониторинга атмосферной среды. Методика основана на сплавлении с метаборатом лития с предварительной стадией озонения фильтров со взвесьями. Предварительное озонение образцов позволяет избежать возможного воспламенения фильтров при сплавлении, а также сократить количество используемого метабората лития. Образцы представляли собой мембранные ацетатные фильтры 0,45 мкм со взвесью стандартного образца БИЛ-1 из отфильтрованных модельных растворов. Стандарт БИЛ-1 является общепринятым в исследованиях, посвященных изучению терригенного вещества. Озонение фильтров проводили в экранированных платиновых тиглях в муфельном шкафу, нагрев осуществляли постепенно с шагом в 50 °С, что обеспечивало отсутствие потерь вещества. После озонения образцов сплавление выполняли в тех же тиглях в соответствии с известной методикой. Описываемая пробоподготовка обеспечивает полный перевод в раствор широкого набора определяемых элементов, как порообразующих, так и редких элементов. Пределы обнаружения составляют для порообразующих элементов от $3,7 \cdot 10^{-1}$ до $3,3 \cdot 10^3$ мкг/г, для редких элементов от $2 \cdot 10^{-2}$ до 60 мкг/г, для РЗЭ от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8,4 \cdot 10^{-2}$ мкг/г, и существенно зависят от уровня загрязнения фильтров. Погрешность определения составляет от 1,6 до 21 %. Правильность полученных результатов МС-ИСП определения 42 элементов с использованием предложенной методики пробоподготовки доказана сравнением с аттестованными (рекомендованными) значениями для стандартного образца БИЛ-1. Отклонения полученных средних значений для большинства элементов в стандарте БИЛ-1 на фильтрах, в частности для Al, Si, Na, K, Ca, Zr, Hf, Sc и РЗЭ, не превышают или близки к 10 %, что указывает на применимость предложенного варианта

пробоподготовки для МС-ИСП анализа твердого вещества атмосферных аэрозолей.

Ключевые слова: атмосферные взвеси, ацетатные фильтры, сплавление с метаборатом, МС-ИСП.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГМ СО РАН (FWZN-2026-0008). Все аналитические работы выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Цитирование: Ломова А. А., Кропачева М. Ю., Николаева И. В., Палесский С. В. Особенности пробоподготовки твердого вещества атмосферных аэрозолей для элементного МС-ИСП анализа. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 190–201. EDN: SALPQC

Введение

Процессы миграции и циркуляции элементов в атмосфере играют важную роль в перераспределении вещества на земной поверхности. Изучение воздействия на эти процессы природных и антропогенных факторов, изменяющих количественный и качественный состав поступающего в атмосферу вещества, является актуальной проблемой современной науки. Аэрозоли различаются по фазовому, дисперсному, химическому, микробиологическому составу, а также по источнику происхождения. Основными природными источниками атмосферной пыли и аэрозолей на континентах служат ветровая эрозия, вулканическая деятельность, лесные пожары [1]. Основной вклад в состав атмосферной пыли вносит терригенная составляющая, это минералы, поступившие в окружающую среду при разрушении (выветривании) горных пород. Терригенные минералы, к которым относятся кварц, полевошпат, амфибол, пироксен, глинистые минералы и т.д., чаще всего имеют сложный состав. В связи с этим процедура пробоподготовки образцов атмосферной взвеси для последующего анализа, обеспечивающая их полное разложение без потерь, является важным аспектом исследований атмосферного переноса вещества.

Основными способами разложения геологических образцов являются кислотное разложение в открытых и закрытых сосудах [2, 3], микроволновое разложение [4] и сплавление [5]. Различные смеси кислот могут использоваться для разложения в открытых или закрытых системах в течение разного времени нагревания и при разных температурных режимах. При окислении органических веществ особенно эффективны смеси кислот с использованием перекиси водорода [6], например, смеси состава $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ [7], $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ [8]. Кроме того, возможна двухстадийная обработка образца смесью $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ на первой стадии с последующей обработкой борной кислотой H_3BO_3 на второй стадии [9]. Однако эти способы не всегда успешно воздействуют на горные породы, так как значительная часть микроэлементов, в том числе редкоземельных, может не перейти в раствор. При проведении кислотного разложения невозможно количественное определение кремния – основного компонента большинства горных пород, поскольку этот элемент теряется в виде SiF_4 во время испарения растворов. Кислотное разложение в любом сочетании реагентов – очень продолжительный процесс и не всегда может гарантировать полное разложение акцессорных минералов. Одним из современных подходов к решению этой проблемы является разложение минеральных образцов в закрытых системах нагреванием под давлением в смеси кислот, содержащей HF . В этом случае

силикаты и алюмосиликаты успешно разлагаются, и кремний из их состава переходит в анализируемый раствор. У этого подхода, наряду с очевидными достоинствами, есть свои недостатки. Необходимо тщательно подбирать объем плавиковой кислоты, так как непрореагировавшая плавиковая кислота в полученном растворе несет угрозу функционированию измерительной техники. Необходимо соблюдать аккуратность при разбавлении проб перед измерением, так как кремний из раствора в результате гидролиза может выпасть в виде нерастворимого осадка. В зависимости от типа закрытой системы возникает ограничение на массу разлагаемой пробы, так как увеличение объема жидких реактивов, необходимых для качественного разложения, может вести к срабатыванию предохранительного клапана при возникающем избыточном давлении паров и потере части пробы.

Наиболее оптимальным решением этой проблемы является использование в качестве основной процедуры разложения сплавление с различными реактивами, в том числе и с щелочами, которое может обеспечить полное растворение таких высокопрочных минералов, как хромит, магнетит и циркон, которые присутствуют во многих породах и являются важными переносчиками микроэлементов, и позволить осуществить количественный перенос Cr, Hf, Nb, Sc, Zr, а также других элементов в раствор [10].

В известных процедурах сплавления используют самые разные реагенты и их смеси, а именно: карбонат натрия, смесь гидроксида натрия с пероксидом натрия, оксид бора, смеси борной кислоты с карбонатами [11]. Сравнительно широко распространено использование в качестве реагентов для сплавления мета- и тетраборатов лития. Метаборат является более активным реагентом, чем тетраборат. Впервые использовать метаборат лития для вскрытия акцессорных минералов силикатных пород было предложено Ингамелльсом в [12, 13]. Сплавление с метаборатом лития – это эффективная техника для разложения пород, содержащих кислотоустойчивые акцессорные минералы. Метаборат способен быстро разрушать большинство силикатных, а также некоторых несиликатных пород. При сплавлении образцов горных пород с метаборатом лития образуются стекла (плав), которые легко растворяются в разбавленных кислотах, а полученные растворы подходят для измерений методом МС-ИСП.

Целью исследования была разработка методики пробоподготовки атмосферной взвеси на мембранных ацетатных фильтрах на основе существующей методики сплавления минеральной пробы с метаборатом лития [5] для последующего МС-ИСП определения макро- и микроэлементов, сорбированных на атмосферной взвеси.

Экспериментальная часть

Модельные образцы

В мерные колбы объемом 1 л помещали навески (20 мг, $n=5$) стандартного образца БИЛ-1 (ГСО 7126-94) [14] и доводили до метки дистиллированной водой. Растворам давали постоять неделю, периодически перемешивая, после чего отфильтровывали через ацетатные мембранные фильтры 0,45 мкм диаметром 47 мм (Sartorius Stedim Biotech, Германия) на поликарбонатной установке для вакуумной фильтрации (Sartorius, Германия). Скорость фильтрации не менее 200 мл в минуту. Разница между массой навески и массой вещества на высушенном ацетатном фильтре не превышала погрешность взвешивания. Модельные растворы имитировали состав снеговых талых и дождевых вод, являющихся одним из основных объектов для

изучения состава атмосферных выпадений. Ультрапресные [15] слабокислые ($\text{pH} = 5,5\text{--}5,6$) дождевые и снеготалые воды были имитированы дистиллированной водой, имеющей ту же слабокислую реакцию. Терригенная составляющая твердого вещества атмосферных взвесей имитирована с помощью БИЛ-1, который является общепринятым стандартом в исследованиях терригенного вещества.

Озоление образцов перед сплавлением с метаборатом лития

Высушенные до воздушно-сухого состояния модельные образцы на фильтрах помещали в платиновые тигли. Во избежание загрязнения проб платиновые тигли помещали в фарфоровые тигли и накрывали крышками. Нагрев производили постепенно с шагом в 50 до 600 °C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. После окончания озоления тигли с золой охлаждали в муфеле до комнатной температуры.

Методика сплавления с метаборатом лития [5]

Для перевода в раствор анализируемых образцов озоленную пробу в тех же платиновых тиглях, в которых проводилось озоление, смешивали с метаборатом лития в соотношении 1:3 и сплавляли в муфельной печи в течение 15 минут при температуре 1050 °C. Платиновые тигли с полученными плавами помещали в полипропиленовые стаканы с магнитными мешалками и без нагрева растворяли плавы в смеси разбавленной (4 %) азотной кислоты и 50 мг плавиковой кислоты (10 %), затем полученные растворы количественно переносили в мерные стеклянные колбы объемом 250 мл. Непосредственно перед выполнением МС-ИСП измерений растворы разбавляли в 10 раз в одноразовых полипропиленовых пробирках с добавлением в качестве внутреннего стандарта раствора In (1 мкг/л). Необходимый уровень кислотности при растворении плава и выполнении всех стадий разбавления был установлен экспериментально и поддерживался на уровне 4 % HNO_3 .

Градуировочные растворы для МС-ИСП измерений

При МС-ИСП анализе использовали внешнюю градуировку по многоэлементным растворам IV-ICPMS-71B, IV-STOCK-10, CMS-1-125ML и IV-ICPMS-71A-125ML фирмы Inorganic Ventures в сочетании с внутренним стандартом – In (1 мкг/л). Градуировочные графики строили по трем точкам для всех определяемых элементов с использованием указанных растворов IV-ICPMS-71B (Hf, Si, Sn, Ti, W, Zr), CMS-1 (14 лантаноидов, Sc, Y, Th, U), IV-ICPMS-71A (Al, Ba, Ca, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sr, V, Zn).

МС-ИСП измерения

Для МС-ИСП анализа были выбраны 42 элемента, представляющие интерес для изучения геохимии терригенной составляющей атмосферных аэрозолей на фильтрах: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Pb, Th, U. Измерения концентраций элементов были выполнены на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Германия) в Аналитическом центре института геологии и минералогии СО РАН. Операционные параметры и условия МС-ИСП анализа, при которых достигается интенсивный и хорошо воспроизводимый

сигнал при сохранении низкого уровня фона и минимального уровня образования оксидных ионов, приведены в табл. 1.

Для МС-ИСП анализа выбраны наиболее распространенные изотопы, свободные от изобарных наложений. В табл. 2 приведены изотопы элементов с наиболее существен-

Таблица 1. Операционные параметры и условия ИСП-МС анализа

Table 1. Operational parameters and conditions of ISP-MS analysis

Параметр	ИСП-МС
Тип распылителя	Концентрический распылитель Майнхарда
Мощность ВЧ генератора	1250 Вт
Пробоподающий газовый поток	0.9–1.2 л/мин
Охлаждающий газовый поток	14 л/мин
Дополнительный газовый поток	0.9 л/мин
Диапазон сканирования масс	Интервал масс 23–238 а.е.м. в режиме «Прыжки по пикам»
Количество сканирований массового диапазона	8 (низкое разрешение) + 8 (среднее разрешение) + 10 (высокое разрешение)
Разрешение	300 (низкое), 4000 (среднее), 8000 (высокое)

Таблица 2. Изотопы определяемых элементов с основными спектральными наложениями

Table 2. Isotopes of determined elements with main spectral overlaps

Изотоп	ω^* , %	Основные наложения	Необходимое разрешение
^{23}Na	100	$^7\text{Li}^{16}\text{O}^+$	1100 (CP)
^{24}Mg	79	$^7\text{Li}^{17}\text{O}^+$, $^{48}\text{Ca}^{++}$, $^{48}\text{Ti}^{++}$	2250 (CP)
^{27}Al	100	$^{11}\text{B}^{16}\text{O}^+$	1200 (CP)
^{28}Si	92,23	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1580 (CP)
^{29}Si	4,67	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1250 (CP)
^{30}Si	3,10	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$	1250 (CP)
^{31}P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	1500 (CP)
^{39}K	93,26	$^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{ArH}^+$	6500 (BP)
^{42}Ca	0,65	$^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$, $^{24}\text{Mg}^{18}\text{O}^+$	2200 (CP)
^{43}Ca	0,14	$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$	2550 (CP)
^{44}Ca	2,09	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$	2800 (CP)
^{45}Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{27}\text{Al}^{18}\text{O}^+$	3000 (CP)
^{47}Ti	7,30	$^7\text{Li}^{40}\text{Ar}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	2900 (CP)
^{49}Ti	5,50	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$	2850 (CP)
^{51}V	99,75	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}^+$	2600 (CP)
^{52}Cr	83,79	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2300 (CP)
^{53}Cr	9,50	$^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$, $^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	2700 (CP)
^{55}Mn	100	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$	3000 (CP)
^{56}Fe	91,72	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	2500 (CP)

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

Изотоп	ω^* , %	Основные наложения	Необходимое разрешение
^{57}Fe	2,20	$^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{39}\text{K}^{18}\text{O}^+$	2700 (CP)
^{59}Co	100	$^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}^+$	2500 (CP)
^{60}Ni	26,10	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	3100 (CP)
^{62}Ni	3,59	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3250 (CP)
^{63}Cu	69,17	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3800 (CP)
^{65}Cu	30,83	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$	3950 (CP)
^{66}Zn	27,90	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{V}^{16}\text{O}^+$	3960 (CP)
^{67}Zn	4,10	$^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$, $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$	3980 (CP)
^{68}Zn	18,80	$^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	3990 (CP)

Примечание: ω – массовая доля изотопа, CP – среднее разрешение, BP – высокое разрешение.

ными наложениями, которые представляют собой молекулярные и двухзарядные ионы, состоящие из компонентов плазмы и основных элементов анализируемого раствора. Для отделения указанных наложений аналиты необходимо определять в среднем и высоком разрешении.

Как показано в [16], остальные изотопы (^9Be , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , $^{95,97}\text{Mo}$, $^{90,91}\text{Zr}$, ^{93}Nb , $^{107,109}\text{Ag}$, ^{111}Cd , $^{118,119}\text{Sn}$, $^{121,123}\text{Sb}$, ^{133}Cs , ^{137}Ba , $^{182,183,184}\text{W}$, $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U) можно определять в низком разрешении. Образование в плазме оксидов бария и оксидов REE, вызывающих интерференции, при данных операционных параметрах оценивается на уровне 0,5 % [5], это учитывали при расчете концентраций РЗЭ. Определение проводили в низком разрешении по следующим изотопам: ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , $^{151,153}\text{Eu}$, ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu .

При наличии нескольких изотопов определение вели по 2–3 изотопам для учета возможных наложений. При расчете концентраций использовали усредненные значения, полученные по разным изотопам.

Результаты и обсуждения

Пределы обнаружения

В табл. 3 приведены рассчитанные значения пределов обнаружения определяемых элементов. Пределы обнаружения рассчитаны как 3σ вариации контрольных опытов, выполненных в соответствии с применяемой методикой разложения без фильтров (КО-1: посуда + реактивы) и с фильтрами (КО-2: посуда + реактивы + фильтры). Достигнутые пределы обнаружения определяются качеством чистоты используемых реактивов, посуды, фильтров, а также загрязнением приборного тракта за счет эффекта памяти. Из данных табл. 3 можно сделать вывод, что для большинства элементов основной вклад в контрольный опыт, повышающий пределы обнаружения определяемых элементов, вносят используемые фильтры.

Таблица 3. Пределы обнаружения элементов, определяемые контрольными опытами, мкг/г

Table 3. Detection limits for elements determined by control experiments, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Элемент	КО-1	КО-2	Элемент	КО-1	КО-2
Na	72	101	Cs	0,17	0,17
Mg	13,8	208	Ba	0,94	3,4
Al	19,8	164	La	$1,8\cdot 10^{-2}$	$7,9\cdot 10^{-2}$
Si	$3,5\cdot 10^2$	$2,3\cdot 10^3$	Ce	$2,3\cdot 10^{-2}$	$8,4\cdot 10^{-2}$
P	0,37	1,77	Pr	$6,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
K	60	88	Nd	$1,6\cdot 10^{-2}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Ca	$2,3\cdot 10^2$	$3,3\cdot 10^3$	Sm	$2,2\cdot 10^{-2}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Sc	0,10	0,50	Eu	$9,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Ti	5,0	5,9	Gd	$1,0\cdot 10^{-2}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
V	0,5	2,0	Tb	$4,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Cr	4,0	5,2	Dy	$2,1\cdot 10^{-2}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Mn	3,5	5,0	Ho	$1,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Fe	286	350	Er	$7,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Ni	10	50	Tm	$2,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Cu	12	53	Yb	$1,1\cdot 10^{-2}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Zn	28	60	Lu	$2,0\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-2}$
Rb	1,5	2,2	Hf	$2,6\cdot 10^{-2}$	$3,6\cdot 10^{-2}$
Sr	0,21	1,48	W	$8,0\cdot 10^{-2}$	$2,5\cdot 10^{-1}$
Y	0,30	0,54	Pb	3,7	5,4
Zr	0,23	0,25	Th	$2,0\cdot 10^{-2}$	$5,0\cdot 10^{-2}$
Sn	0,9	9,0	U	$6,4\cdot 10^{-2}$	$5,0\cdot 10^{-2}$

Результаты МС-ИСП определения элементного состава образцов

Результаты МС-ИСП анализа модельных образцов приведены в табл. 4. Измерения показали, что достигнуто хорошее согласие по 42 элементам с аттестованными (рекомендованными) значениями для БИЛ-1 [14].

Погрешность определения (относительное стандартное отклонение, ОСО) для различных элементов составляет от 1,6 до 21 % (табл. 4). Отклонения полученных средних значений 5 опытов от аттестованных значений не превышают 10 % для тех определяемых

Таблица 4. Элементы в модельных образцах, аттестованные значения БИЛ-1 (мкг/г)

Table 4. Elements in model samples and certified values of BIL-1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Среднее	БИЛ-1 [14]	ОСО, %
Na	$1,5\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^4$	$1,7\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^4$	$1,7\cdot 10^4$	$(1,6\pm 0,1)\cdot 10^4$	$(1,5\pm 0,1)\cdot 10^4$	4,3
Mg	$1,3\cdot 10^4$	$1,3\cdot 10^4$	$1,4\cdot 10^4$	$1,3\cdot 10^4$	$1,3\cdot 10^4$	$(1,30\pm 0,04)\cdot 10^4$	$(1,21\pm 0,04)\cdot 10^4$	3,2
Al	-	$8,0\cdot 10^4$	$8,2\cdot 10^4$	$7,9\cdot 10^4$	$8,3\cdot 10^4$	$(8,1\pm 0,2)\cdot 10^4$	$(7,2\pm 0,1)\cdot 10^4$	2,2

Таблица 4. Продолжение

Table 4. Continued

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Среднее	БИЛ-1 [14]	ОСО, %
Si	$3,2 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$(3,13 \pm 0,07) \cdot 10^5$	$(2,85 \pm 0,01) \cdot 10^5$	2,4
P	$1,5 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	6,2
K	$1,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$	3,9
Ca	$1,3 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$	6,3
Sc	15	14	14	14	15	14 ± 1	13 ± 2	3,6
Ti	-	$4,4 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	2,4
V	$1,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$(1,1 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^2$	3,5
Cr	-	88	82	77	87	84 ± 5	66 ± 4	6,0
Mn	$2,2 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(3,1 \pm 1,5) \cdot 10^3$	7,4
Fe	-	$5,3 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$(5,33 \pm 0,09) \cdot 10^4$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$	1,6
Ni	-	-	77	58	53	63 ± 13	54 ± 6	21
Cu	-	70	78	68	63	70 ± 6	52 ± 7	8,9
Zn	114	114	108	109	123	114 ± 6	96 ± 14	5,2
Rb	84	91	93	84	91	89 ± 4	93 ± 5	4,6
Sr	$2,6 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$	3,6
Y	32	35	34	32	33	33 ± 1	30 ± 4	4,0
Zr	$1,6 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$	5,4
Sn	-	2,9	3	2,7	3	$2,9 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,5$	4,4
Cs	4,0	5,0	5,0	4,6	4,8	$4,7 \pm 0,4$	6 ± 1	8,7
Ba	$6,8 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^2$	$(6,9 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(7,1 \pm 0,7) \cdot 10^2$	2,6
La	46	47	47	45	46	46 ± 1	45 ± 6	2,1
Ce	86	86	88	84	88	86 ± 2	80 ± 5	1,8
Pr	10,2	10,4	10,4	10,0	9,8	$10,2 \pm 0,3$	$(8)^*/9,5 \pm 0,5^{**}$	2,8
Nd	40	39	41	38	37	39 ± 2	39 ± 5	4,4
Sm	7,3	7,4	7,3	6,8	7,3	$7,2 \pm 0,2$	7 ± 1	3,1
Eu	1,39	1,42	1,47	1,37	1,38	$1,41 \pm 0,04$	$1,4 \pm 0,2$	3,0
Gd	6,1	6,1	6,6	5,9	5,9	$6,1 \pm 0,3$	$(5,8)^*/5,8 \pm 0,4^{**}$	4,7
Tb	0,93	0,97	0,96	0,95	0,91	$0,94 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,1$	2,7
Dy	5,1	5,6	5,4	5	5	$5,2 \pm 0,3$	$(4,6)^*/4,7 \pm 0,2^{**}$	5,2
Ho	0,97	1,1	1,09	0,99	0,99	$1,03 \pm 0,06$	$(1)^*/0,94 \pm 0,02^{**}$	6,1
Er	2,8	3,1	3,0	2,8	2,6	$2,9 \pm 0,2$	$(2,6)^*/2,6 \pm 0,1^{**}$	6,4
Tm	0,39	0,41	0,38	0,4	0,37	$0,39 \pm 0,01$	$(0,41)^*/0,37 \pm 0,02^{**}$	3,7
Yb	2,4	2,7	2,7	2,8	2,8	$2,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,4$	5,7
Lu	0,37	0,4	0,37	0,38	0,39	$0,38 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,05$	3,0
Hf	4	4	4,2	4,2	3,7	$4,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,7$	5,9
W	5,4	4	3,8	3,8	3,8	$4,2 \pm 0,7$	$(4,3)^*$	17
Pb	26	29	22	23	23	25 ± 3	21 ± 3	11
Th	13,4	12,9	13,5	13,2	12,7	$13,2 \pm 0,3$	$12,7 \pm 1,3$	2,5
U	11,4	11,2	11,5	11,3	10,7	$11,2 \pm 0,3$	$12 \pm 1,1$	2,7

Примечания.: - элемент не определялся; * значение в [14] ориентировочное; ** уточнено по [17]

элементов, содержания которых значительно превышают достигнутые пределы обнаружения (табл. 3, 4).

Для ряда важных элементов вычисленные по результатам контрольных опытов с фильтрами (КО-2) пределы обнаружения оказываются сравнимы (Ni, Cu) или выше (Sn), как определяемых по 5 опытам средних концентраций, так и аттестованных значений стандартного образца (табл. 3, 4). Следует отметить, что только для Ni погрешность МС-ИСП определения превышает 10 % и, более того, является максимальной (21 %) среди всего набора определяемых элементов (табл. 4). Возможным объяснением этого факта может быть случайное загрязнение указанными элементами фильтров в контрольном опыте.

Для остальных элементов значимая разница между полученными концентрациями и аттестованными значениями отмечается только для Рг. Поскольку в паспорте стандарта БИЛ-1 содержания ряда элементов приведены только ориентировочные, для оценки правильности мы использовали уточненные данные из публикации [17], которые подтверждены предыдущими исследованиями [5, 16, 18]. Эти данные показывают, что в паспорте стандарта указаны несколько заниженные содержания Рг. С учетом уточненных данных отклонения средних значений между аттестованными и полученными данными для Рг не превышают 6,5 %. Для других РЗЭ с ориентировочными значениями в паспорте использование уточненных данных не оказывает заметного влияния на разницу в средних значениях.

Несмотря на указанные выше проблемные моменты, адаптированная методика пробоподготовки для МС-ИСП анализа терригенного вещества атмосферных аэрозолей на ацетатных фильтрах позволяет без потерь переводить в анализируемый раствор как элементы минералов терригенной составляющей (силикатов, алюмосиликатов), так и элементы ассоциированных с этими минералами изоморфных примесей и стабильно получать из одной пробы достоверные данные для 42 элементов, представленных в широком спектре концентраций: от породообразующих (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe), до редких (Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sn, Cs, Ba, W, Pb, Th, U), в т.ч. и РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf).

Заключение

Химическая пробоподготовка образцов атмосферных взвесей методом сплавления с метабора́том лития после озоления фильтров является оптимальной для определения элементного состава взвесей методом МС-ИСП за счёт достижения наиболее полного разложения минеральной составляющей как по основным породообразующим, так и по редким и рассеянным элементам.

Правильность МС-ИСП определения концентраций 42 элементов доказана сравнением полученных результатов МС-ИСП определения основных породообразующих, редких и рассеянных элементов в стандартном образце состава БИЛ-1 с принятыми литературными значениями.

Список литературы / References

- [1] Malakhov S.G., Makhon'ko E.P. Emission of toxic metals into the atmosphere and their accumulation in the surface layer of the Earth. *Russ. Chem. Rev.* 1990, Vol. 59(11), P. 1037–1050.
- [2] I-Momani I.F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: Acidity and possible sources. *Atmos. Environ.* 2003, Vol. 37(32), P. 4507–4515.

- [3] Clough R., Lohan M. C., Ussher S. J., Nimmo M., Worsfold P. J. Uncertainty associated with the leaching of aerosol filters for the determination of metals in aerosol particulate matter using collision/reaction cell ICP-MS detection. *Talanta*. 2019, Vol. 199. P. 425–430.
- [4] Manousakas M., Papaegthymiou H., Eleftheriadis K., Katsanou K. Determination of water-soluble and insoluble elements in PM_{2.5} by ICP-MS. *Sci. Total Environ.* 2014, Vol. 493. P. 694–700.
- [5] Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). *Геохимия*. 2008, 10, С. 1085–1091. [Nikolaeva I. V., Palessky S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Geochemistry Int.* 2008, Vol. 46(10), P. 1085–1091 (In Russ.)]
- [6] Hoenig M. Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps. *Talanta*. 2001, Vol. 54(6), P. 1021–1038.
- [7] Pekney N. J., Davidson C. I. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Anal. Chim. Acta*. 2005, Vol. 540(2), P. 269–277.
- [8] Yang K. X., Swami K., Husain L. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochim. Acta – Part B At. Spectrosc.* 2002, Vol. 57(1), P. 73–84.
- [9] Kulkarni P., Chellam Sh., Flanagan J. B., Jayanty R. K. M. Microwave digestion-ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material. *Anal. Chim. Acta*. 2007, Vol. 599(2), P. 170–176.
- [10] Madinabeitia S. G. de, Lorda M. E. S., Ibarguchi J. I. G. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Anal. Chim. Acta*. 2008, Vol. 625(2), P. 117–130.
- [11] Yoshikuni N. Rapid decomposition and dissolution of silicate rocks by fusion with lithium tetraborate and lithium sulphate. *Talanta*. 1989, Vol. 36(6), P. 709–710.
- [12] Ingamels C. O. Rapid chemical analysis of silicate rocks. *Talanta*. 1964, Vol. 11(3), P. 665–666.
- [13] Ingamells C. O. Lithium metaborate flux in silicate analysis. *Anal. Chim. Acta*. 1970, Vol. 52(2), P. 323–334.
- [14] Паспорт стандартного образца состава байкальского ила БИЛ-1 (ГСО 7126-94) [Standard sample passport for Baikal silt BIL-1 (GSO 7126-94)] [Electronic resource]. 2025. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3430-standartnyj-obrazets-sostava-bajkalskogo-ila?Itemid=746> (accessed: 14.08.2025).
- [15] Справочник по гидрохимии. Под ред. Никанорова А. М. Ленинград: Гидрометеиздат, 1989. 388 с. [Handbook of Hydrochemistry. Edited by A. M. Nikanorov. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1989. 388 p.]
- [16] Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO₂. *Аналитика и контроль*. 2012, Vol. 16(2), С. 1–9. [Nikolaeva I. V., Palessky S. V., Chirko O. S., Chernonozhkin S. M. Determination of major and trace elements by inductively coupled mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with LiBO₂. *Analytics and Control*. 2012, Vol. 16(2), P. 1–9 (In Russ.)]

[17] Николаева И. В., Палесский С. В., Шайбалова А. С. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для уточнения элементного состава стандартных геологических образцов и аттестации кандидатов в стандартные образцы. *Геохимия*. 2024, Vol. 69(11), С. 1059–1068. [Nikolaeva I. V., Palessky S. V., Shaibalova A. S. Application of ICP-MS for clarification of geological reference materials elemental composition and certification of reference materials candidates. *Geochemistry Int.* 2024, Vol. 69(11), P. 1059–1068 (In Russ.)]

[18] Мысовская И. Н., Смирнова Е. В., Ложкин В. И., Пахомова Н. Н. Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009, Vol. 75(10), С. 60–66. [Mysovskaya I. N., Smirnova E. V., Lozhkin V. I., Pakhomova N. N. New data on determination of the rare and trace elements in geological standard samples using mass-spectrometry method with inductively coupled plasma. *Industrial laboratory. Materials diagnostics*. 2009, Vol. 75(10), P. 60–66 (In Russ.)]

EDN: GTRPDN

УДК 550.4.08

Application of SUPEC 7000 Mass-Spectrometer with Collision Cell for Determination of Trace Elements in Silicate Rocks

Irina V. Nikolaeva*,
Elena N. Vodneva and Stanislav V. Palessky
*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 08.09.2025, received in revised form 03.02.2026, accepted 12.02.2026

Abstract. The possibility of 33 trace elements determination in silicate rocks after fusion with lithium metaborate was studied on a SUPEC 7000 mass spectrometer (FPI, China) using a collision cell (gas – He) with kinetic energy discrimination (KED) and without cell. For the study, we used reference materials – BHVO-2, BCR-2, G-2, BIL-1, SGD-2A, ST-2A with known contents of the studied elements and natural samples of different compositions, analyzed by a mass spectrometer ELEMENT with a magnetic sector. A procedure has been developed for measuring the concentrations of trace elements in a solution with a complex matrix composition after fusion using external calibration in combination with an internal standard, ensuring the minimization of spectral and non-spectral matrix influence. The determination of analytes from Rb to U was performed without a collision cell, using, where necessary, mathematical correction of the concentrations of some rare earth elements. To determine analytes with the most significant spectral interferences, the efficiency of using a collision cell with KED was assessed and a mode was selected for simultaneously eliminating or reducing spectral interference during measurement. It was found that the use of collision mode with KED (He flow – 2.15 ml/min) allowed to reduce the detection limits of analytes, especially Sc, several times, compared to the standard measurement mode on SUPEC 7000. Precision and accuracy for all trace elements are estimated to be 5–10 %. The correctness of the obtained results based on the developed approach is confirmed by comparison with certified concentration values in reference materials.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), spectral and non-spectral matrix effects, polyatomic ions, SUPEC 7000 mass spectrometer, collision cell with KED, reference materials.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: inikol@igm.nsc.ru

Acknowledgements. The work was carried out under the state assignment of the IGM SB RAS (N 122041400171–5).

Citation: Nikolaeva I. V., Vodneva E. N., Palessky S. V. Application of SUPEC 7000 Mass-Spectrometer with Collision Cell for Determination of Trace Elements in Silicate Rocks. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 202–215. EDN: GTRPDN



Применение масс-спектрометра SUPEC 7000 со столкновительной ячейкой для определения микроэлементов в силикатных породах

И. В. Николаева, Е. Н. Воднева, С. В. Палесский

Институт геологии и минералогии СО РАН

им. В. С. Соболева

Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Изучена возможность определения 33 микроэлементов в силикатных породах после сплавления с метабора́том лития на масс-спектрометре Supes 7000 (FPI, Китай) с применением столкновительной ячейки (газ – He) с дискриминацией по кинетической энергии (KED) и без ячейки. Для исследования использованы стандартные образцы состава естественных горных пород – BHVO-2, BCR-2, G-2, БИЛ-1, СГД-2А, СТ-2А с известными содержаниями изучаемых элементов и природные образцы разного состава, проанализированные на масс-спектрометре с магнитным сектором ELEMENT. Разработана процедура измерения концентраций микроэлементов в растворе со сложным матричным составом после сплавления по внешней градуировке в сочетании с внутренним стандартом, обеспечивающая минимизацию спектрального и неспектрального матричного влияния. Определение аналитов от Rb до U выполняли без столкновительной ячейки, используя при необходимости математическую коррекцию концентраций некоторых редкоземельных элементов. Для определения аналитов с наиболее существенными наложениями оценена эффективность применения столкновительной ячейки с KED и выбран режим для одновременного устранения или снижения спектральных помех при измерении. Установлено, что применение столкновительного режима с KED (поток гелия – 2,15 мл/мин) позволило в несколько раз снизить пределы определения микроэлементов, особенно Sc, по сравнению со стандартным режимом измерений на SUPEC 7000. Погрешность МС-ИСП определения микроэлементов не превышает 5–10 %. Правильность результатов, полученных на основе разработанного подхода, подтверждена сравнением с аттестованными значениями концентраций в стандартных образцах.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), спектральное и неспектральное влияние матрицы, полиатомные ионы, масс-спектрометр SUPEC 7000, столкновительная ячейка с KED, стандартные образцы.

Благодарности. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (N 122041400171–5).

Цитирование: Николаева И. В., Воднева Е. Н., Палесский С. В. Применение масс-спектрометра SUPEC 7000 со столкновительной ячейкой для определения микроэлементов в силикатных породах. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 202–215. EDN: GTRPDN

Введение

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) в настоящее время является самым информативным и широко используемым методом элементного анализа различных объектов. Квадрупольные ИСП масс-спектрометры появились в геохимических лабораториях четыре десятилетия назад, обеспечив возможность определения микроэлементов в горных породах, минералах, рудах, почвах, отложениях и образцах природной воды [1–2]. На начальном этапе применения этого чувствительного метода основные проблемы создавали спектральные и неспектральные помехи, некоторые из которых серьезно влияли как на пределы обнаружения элементов, так и на корректность получаемых данных [1–6].

В дальнейшем внедрение таких технических достижений, как МС-ИСП высокого разрешения, столкновительные/реакционные ячейки, мультиквадрупольная масс-спектрометрия, позволило устранить или снизить влияние спектральных наложений, однако необходимо учитывать, что каждый из этих подходов имеет как достоинства, так и ограничения [1].

Использование столкновительных/реакционных ячеек в квадрупольной масс-спектрометрии является наиболее распространенным способом подавления спектральных помех [7–12]. В ячейках используют мультиполи (квадруполь, гексаполь или октаполь), которые размещаются перед аналитическим квадруполем и в которые вводится инертный (для столкновений) или химически активный (для реакций) газ. В режиме столкновений проходящий через ячейку ионный поток взаимодействует с молекулами газа и претерпевает изменения, в результате которых становится возможным разделение ионов аналитов и полиатомных ионов из-за разницы в скоростях их столкновений с инертным газом. Поскольку полиатомные ионы имеют большее ионное сечение, чем аналит той же массы, они чаще сталкиваются с молекулами газа. Различия в энергиях полиатомных и одноатомных ионов позволяют проводить их разделение за счет установления разницы потенциалов ячейки и квадруполя на уровне от -1 до -3 В. Этот подход известен как принцип дискриминации по кинетической энергии (kinetic energy discrimination, KED) [1, 7–10].

Использование инертного газа при столкновительном режиме не приводит к появлению дополнительных спектральных помех, что очень важно при многоэлементном МС-ИСП анализе образцов с переменной матрицей [10]. Основным недостаток указанного способа подавления спектральных наложений связан с существенным уменьшением чувствительности, т.к. потенциальный барьер приводит к уменьшению прохождения ионов аналита. В цитируемых работах отмечается, что скорость потока газа через ячейку выбирается компромиссной между достижением высокой чувствительности и необходимостью снижения полиатомных наложений [9, 13–15]. При этом чистота газа играет очень важную роль, т.к. примеси могут вызывать образование дополнительных неучтенных спектральных помех.

Очевидно, что в силу разнообразия ионов, вызывающих наложения (оксиды, хлориды, аргиды и т.д.), а также различия реакционной способности и других свойств ионов, системы

подавления наложений не могут одинаково эффективно устранять все помехи одновременно. Например, при анализе геологических образцов после кислотного разложения с использованием ICP-QMS (XseriesII; Thermo, Германия) доказана эффективность применения столкновительной ячейки с KED, (поток газа 3,5–4 мл/мин) в устранении многоатомных помех – $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ на $^{51}\text{V}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ на $^{52}\text{Cr}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ на $^{53}\text{Cr}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ на $^{63}\text{Cu}^+$ [14]. При этом наложения оксидов и гидроксидов Si ($^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ и $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$) и Ti ($^{47,50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ и $^{46,49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$) на изотопы $^{45}\text{Sc}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{66}\text{Zn}^+$ были удалены на 70–80 %, со снижением их интенсивности до уровня <5 % от сигналов аналитов. При этом же режиме столкновений соотношение CeO^+/Ce^+ удалось снизить только с 1,5 до 1,0 %, и математическая коррекция все равно оказалась необходимой, как и для $^{45}\text{Sc}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{66}\text{Zn}^+$. Низкая эффективность ячейки в ослаблении наложений от оксидов лантаноидов Ln^{16}O^+ связана с небольшой разницей в поперечном сечении между тяжелым аналитом (Ln^+) и соответствующим оксидом (Ln^{16}O^+) [16]. В связи с этим авторы рекомендуют определять лантаноиды в стандартном режиме с более высокой чувствительностью, применяя при необходимости коррекционные уравнения.

Наряду с учетом и снижением спектральных наложений при расчете результатов МС-ИСП анализа необходимо принимать во внимание неспектральное влияние матрицы, которое выражается в изменении чувствительности аналитов в зависимости от матричного состава раствора. Для учета и уменьшения неспектрального влияния матрицы существуют специальные подходы к выполнению градуировки, включающие внутреннюю стандартизацию, изотопное разбавление, метод стандартных добавок и градуировку по растворам с аналогичной матрицей (в англоязычных публикациях – *matching calibration*) [17–18]. В этих случаях для градуировки используют растворы стандартных геологических образцов, приготовленных в соответствии с методикой пробоподготовки, применяемой для анализируемых твердых образцов, в результате чего основной кислотно-солевой (матричный) состав градуировочных и анализируемых растворов аналогичен [17, 19, 20].

Целью настоящей работы является определение 33 микроэлементов в растворах геологических образцов после сплавления с метаборатом лития с использованием недавно появившегося на российском рынке квадрупольного масс-спектрометра SUPEC 7000 (FTP, Китай), оснащенного гексапольной ячейкой, с учетом и уменьшением спектрального и неспектрального влияния матрицы. Используемый масс-спектрометр в настоящее время является доступной альтернативой масс-спектрометрам известных фирм – Agilent, PerkinElmer и Thermo Scientific. Основным интерес вызывает изучение возможности одновременного устранения или ослабления спектральных помех с помощью ячейки в режиме столкновений (газ – He) с одинаковыми условиями для всех аналитов при определении их в растворах со сложной матрицей, что является требованием рутинного многоэлементного анализа геологических образцов.

Экспериментальная часть

Объекты анализа

Объектами анализа в данной работе являются стандартные образцы (СО) состава естественных горных пород – международные стандарты – базальты BHVO-2, BCR-2 (USGS), гранит G-2 (USGS), отечественные стандарты «габбро-эссекситовое» СГД-2А (ГСО № 8670–2005), «трапп» СТ-2А (ГСО № 8671–2005), «донный ил оз. Байкал» БИЛ-1 (ГСО № 7126–94), с из-

вестными содержаниями определяемых элементов, и природные образцы разного состава (гранит, диорит-порфирит, гранит-гранодиорит), предварительно проанализированные на масс-спектрометре с магнитным сектором ELEMENT (Finnigan MAT, Германия).

Химическая пробоподготовка

В работе использовали специально очищенные реактивы – деионизованную воду с удельным сопротивлением 18,2 МΩ·см, очищенную в системе MilliQ фирмы Millipore (США), азотную кислоту марки «ос.ч.», перегнанную дважды на установках перегонки без кипения DuoPure фирмы MileStone (Дания), фтористоводородную кислоту марки «ос.ч.», дважды перегнанную на установке Berghof BSB-939-IR (Германия). Метаборат лития (LiBO_2) был синтезирован из карбоната лития (Li_2CO_3 , «ос.ч.») и борной кислоты (H_3BO_3 , «ос.ч.»).

Для перевода определяемых элементов в раствор использовали известную методику сплавления с метаборатом лития, усовершенствованную в процессе исследований [20].

Непосредственно перед измерением полученные после сплавления растворы разбавляли для снижения общего солевого состава с сохранением уровня кислотности и добавлением внутреннего стандарта, в качестве которого выбран In.

МС-ИСП измерения

Анализ геологических образцов с определением 33 микроэлементов выполнен на квадрупольном масс-спектрометре SUPEC 7000 (FPI, Китай) и масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT, Германия) в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Перед началом измерений выполняли настройку масс-спектрометра SUPEC 7000 с использованием специального раствора Tune B для настройки ICP-MS («Скат», Россия) с содержанием Li, Be, Co, In, Ba, Ce, Bi и U (10 мкг/л). В табл. 1 приведены оптимизированные инструментальные параметры масс-спектрометра SUPEC 7000, обеспечивающие получение максимального и хорошо воспроизводимого аналитического сигнала при низком фоновом уровне. Установлено, что при оптимизированных инструментальных параметрах уровень образования оксидов Ce и Pt составляет <3 %, Ba около 0,1 %, двухзарядных ионов – около 2 %, гидридов и аргидов образуется существенно меньше (табл. 1).

Для ввода растворов использовали автосамплер EXPEC 258 240 bits (EXPEC Technology, Китай) с промывкой раствором HNO_3 (4–5 %) в течение 1 минуты между анализируемыми растворами и дополнительной промывкой с измерением остаточных концентраций между измерением градуировочных и анализируемых растворов. Информация по масс-спектрометру ELEMENT приведена в [20].

Как известно, основные спектральные помехи образуются из элементов атмосферных и плазменных газов, реагентов, используемых при пробоподготовке (Li, B), растворителей (HNO_3 , H_2O), а также породообразующих элементов пробы, концентрации которых в растворе существенно превышают концентрации определяемых микроэлементов (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn). Для устранения спектральных помех применяли среднее разрешение при использовании масс-спектрометра ELEMENT и гексапольную столкновительную ячейку с KED (газ He,

Таблица 1. Инструментальные параметры и условия МС-ИСП измерений

Table 1. Instrumental parameters and conditions of ICP-MS measurements

Мощность ВЧ генератора, Вт	1600
Пробоподающий газовый поток, л/мин	1,13–1,16
Охлаждающий газовый поток, л/мин	14
Дополнительный газовый поток, л/мин	1
Диапазон сканирования, а.е.м.	45–238 в режиме «peak jumping scan»
Интенсивность In (10 мкг/л), имп/с в стандартном режиме	2000000
Образование полиатомных и двухзарядных ионов в стандартном режиме	$^{135}\text{Ba}+^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}+ - 0,1 \%$ $^{140}\text{Ce}+^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}+ - 2,7 \%$ $^{141}\text{Pr}+^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}+ - 1,7 \%$ $^{140}\text{Ce}+^{140}\text{CeH}+, ^{141}\text{Pr}+^{141}\text{PrH}+ - 0,005 \%$ $^{138}\text{Ba}+^{138}\text{Ba}^{40}\text{Ar}+ - 0,1 \%$ $^{138}\text{Ba}+^{138}\text{Ba}^{++} - 2,2 \%$ $^{142}\text{Ce}+, ^{142}\text{Nd}+^{142}\text{Ce}^{++}, ^{142}\text{Nd}^{++} - 1,7 \%$
Поток гелия через гексапольную ячейку, мл/мин	1,0–2,5
Напряжение на гексаполе, В	-1,5
Напряжение на квадруполе, В	2,36
Интенсивность In (10 мкг/л), имп/с в столкновительном режиме	40000 (поток He – 2,15 мл/мин)
Образование полиатомных ионов в столкновительном режиме	$^{140}\text{Ce}+^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}+ - 0,5 \%$ (поток He-2,15 мл/мин)
Определяемые изотопы в столкновительном режиме	$^{45}\text{Sc}, ^{51}\text{V}, ^{52}\text{Cr}, ^{59}\text{Co}, ^{60}\text{Ni}, ^{63}\text{Cu}, ^{66}\text{Zn}, ^{157}\text{Gd}$

99,99 %) при съемке на масс-спектрометре SUPEC 7000. При оценке эффективности столкновительного режима изучали возможность устранения спектральных помех за счет увеличения потока гелия в ячейке сразу для всех указанных аналитов (табл. 1), включая Gd, без подбора условий для каждого элемента отдельно. Такой подход был выбран для разработки методики рутинного анализа геологических образцов, когда подробная информация о фактическом составе каждого образца недоступна. Используемые параметры ячейки (табл. 1) были установлены при запуске прибора и в процессе работы не менялись, поток гелия при оценке эффективности столкновительного режима повышали от 0 до 2,5 мл/мин.

При определении лантаноидов в низком разрешении на масс-спектрометре ELEMENT и в стандартном режиме измерений на масс-спектрометре SUPEC 7000 проводили математическую коррекцию наложений на сигналы лантаноидов ($^{135,137}\text{Ba}^{16}\text{O}+^{151,153}\text{Eu}+, ^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}+^{157}\text{Gd}+, ^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}+^{163}\text{Dy}+, ^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}+^{169}\text{Tm}+, ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}+^{172}\text{Yb}+, ^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}+^{175}\text{Lu}+$), необходимую в тех случаях, когда содержание более легких определяемых элементов существенно превышает содержание более тяжелых.

Для расчета концентраций применяли внешнюю градуировку в сочетании с внутренним стандартом (In) для контроля возможного дрейфа сигнала. В качестве образцов сравнения использовали как многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A-A-100 и ICP-MS-68A-B-100 (High Purity Standards, США) с концентрациями определяемых элементов (0,10;

0,50; 1,00; 5,00; 10,0 мкг/л), так и растворы СО – BHVO-2, BCR-2, G-2, приготовленные аналогичным способом, что и анализируемые образцы, для снижения матричного влияния.

Подходящий коэффициент разбавления растворов после сплавления подбирали экспериментально. Для определения концентраций аналитов использовали разбавление полученных после пробоподготовки растворов в 2500, 1250 и 250 раз относительно навески образца 0,06 г. Было установлено, что наиболее подходящим является разбавление в 1250 раз, в результате которого общее содержание солей в растворе составляет примерно 0,02 %, при этом достигнутые пределы обнаружения позволяют количественно определять интересующие элементы во всех изученных образцах.

При указанном разбавлении чувствительность определяемых элементов при переходе от многоэлементных стандартных азотнокислых растворов к растворам геологических образцов в присутствии метабората лития меняется незначительно. Зависимость интенсивности измеренных сигналов от концентрации элементов в пяти растворах с указанными выше концентрациями и трех растворах СО (BHVO-2, BCR-2, G-2), с учетом внутреннего стандарта (In), представляет собой прямую линию (рис. 1). В связи с этим для расчета концентраций во всех

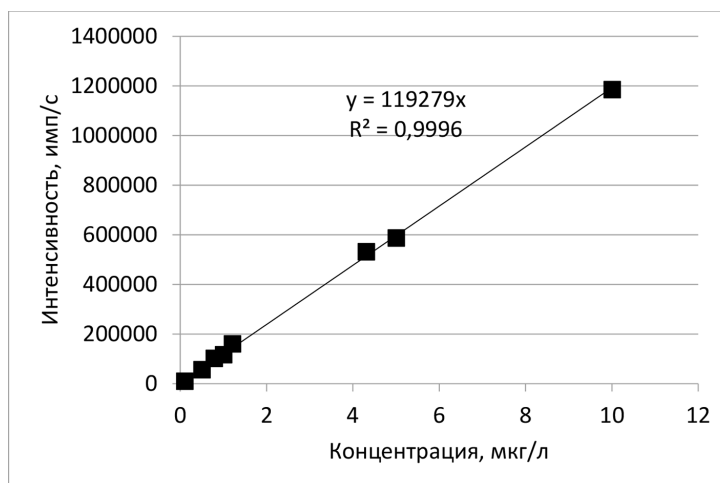


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигналов лантана от концентрации в разных по матричному составу растворах

Fig. 1. Dependence of lanthanum signal intensity on concentration in solutions with different matrix compositions

анализируемых образцах применяли пятиточечную внешнюю градуировку по многоэлементным стандартным растворам в сочетании с внутренним стандартом.

Результаты и обсуждение

Результаты МС-ИСП определения микроэлементов в СО с использованием SUPEC 7000

В табл. 2 приведены МС-ИСП результаты определения 26 микроэлементов в СО разного состава после сплавления с метаборатом лития на масс-спектрометре SUPEC 7000 в стандарт-

Таблица 2. МС-ИСП результаты определения микроэлементного состава СО, мкг/г

Table 2. ICP-MS results for determination of trace element composition of reference materials, µg/g

	БИЛ-1		BHVO-2		BCR-2		СГД-2А		СТ-2А		G-2	
	C _{ср}	C _{атт}	C _{ср}	C _{атт}	C _{ср}	C _{атт}	C _{ср}	C _{атт}	C _{ср}	C _{атт}	C _{ср}	C _{атт}
Rb	89	93	8,1	9,11	44	46,0	80	80	10,4	11	153	169
Sr	270	266	363	396	344	337,4	2300	2240	202	197	467	475
Y	27	30	23	26	34	36,1	29	30	29	29	9,1	9,88
Zr	152	156	171	172	188	186	221	219	115	125	332	319
Nb	11,1	12	16,7	18,1	13,4	12,6	8,8	8,4	5,6	6,0	12,6	12,0
Cs	5,5	6,0	0,13	0,10	0,92	1,16	3,2	3,3	0,44	0,45	1,14	1,36
Ba	675	710	123	131	673	684	1540	1520	164	227	1845	1860
La	44	45	14,4	15,2	26	25	84	82	8,2	8	90	88,4
Ce	84	80	36	37,5	55	53	166	163	20	22	166	161
Pr	9,5	8,0	5,1	5,35	7,08	6,83	23	21	2,9	2,6	16,9	16,9
Nd	38	39	24	24,5	29	28	95	89	13,5	13,2	55	53,8
Sm	7,2	7,0	5,9	6,07	6,8	6,55	17	17	3,9	4,0	7,4	7,19
Eu	1,42	1,4	2,0	2,07	2,1	1,99	4,2	3,9	1,41	1,4	1,53	1,41
Gd	5,8	5,8	5,9	6,24	7,0	6,8	11,7	11,5	4,7	4,5	4,4	4,23
Tb	0,92	0,9	0,90	0,939	1,18	1,07	1,60	1,50	0,89	0,8	0,50	0,495
Dy	4,7	4,6	5,3	5,31	6,6	6,41	6,8	6,2	5,6	5,1	2,3	2,28
Ho	1,02	1,0	1,00	0,98	1,37	1,33	1,20	1,10	1,2	1	0,38	0,372
Er	2,6	2,6	2,6	2,54	3,9	3,66	3,1	2,8	3,1	2,9	1,00	0,927
Tm	0,43	0,42	0,30	0,33	0,56	0,54	0,40	0,35	0,50	0,44	0,12	0,123
Yb	2,8	2,9	2,0	2,0	3,5	3,39	2,2	2,5	3,2	3,3	0,75	0,72
Lu	0,46	0,4	0,30	0,274	0,57	0,51	0,30	0,30	0,50	0,44	0,11	0,102
Hf	3,7	3,9	4,6	4,47	5,0	4,97	5,8	5,3	3,1	2,7	8,2	7,78
Ta	0,77	0,84	1,10	1,14	0,80	0,78	0,49	0,50	0,32	0,35	0,86	0,834
Pb	23	21	1,6	1,65	10,5	10,6	15,0	15	3,2	3	31	30
Th	13,7	12,7	1,3	1,22	5,7	5,9	8,2	8,0	1,13	1,00	27	24,5
U	13,1	12,0	0,40	0,403	1,85	1,69	2,0	1,8	0,47	0,45	1,78	1,964

ном режиме, без столкновительной ячейки (C_{ср}, n=8), в сравнении с аттестованными (рекомендованными) значениями (C_{атт}) для образцов USGS [21] и российских СО [22].

Полученные результаты по всем представленным элементам от Rb до U удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями. Исключение составляет содержание бария в СТ-2А, что отмечено также в работе [20] и не связано с измерением на конкретном приборе. Для лантаноидов в СО при необходимости выполнена математическая коррекция для минимизации оксидных наложений от бария и легких лантаноидов. Относительное стандартное отклонение анализа для всех представленных элементов не превышает 5–10 %.

*Оценка эффективности столкновительного режима с KED
для устранения спектральных наложений*

Для выбора условий эффективного столкновительного режима с KED предварительно было изучено изменение чувствительности аналитов при переходе от стандартного режима измерений к столкновительному с увеличением потока He от 0 до 2,5 мл. Эксперименты выполнены на модельных растворах, содержащих интересующие аналиты на одном уровне концентраций (10 мкг/г) без спектральных наложений. Показано, что чувствительность падает при переходе к столкновительному режиму с увеличением потока газа, тем существеннее, чем меньше определяемая масса изотопа. При увеличении потока He больше 2,5 мл/мин чувствительность падала практически до нуля, поэтому в дальнейшем для оценки эффективности столкновительного режима по одновременному устранению или снижению спектральных помех на массах ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn и ^{157}Gd использовали поток гелия в диапазоне 1,55–2,15 мл/мин. Для экспериментов был выбран раствор G-2 с самым низким уровнем содержания указанных элементов среди изученных СО и матричным составом, создающим спектральные помехи при измерениях.

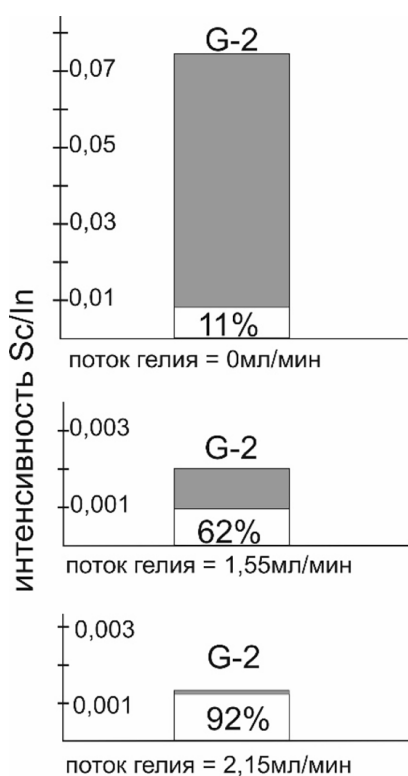


Рис. 2. Снижение спектральных помех (отмечены серым цветом) при определении Sc в столкновительном режиме измерений

Fig. 2. Reduction of spectral interference (marked in gray) when determining Sc in collision measurement mode

Очевидно, что наибольшие проблемы при определении Sc в растворах после сплавления создают наложения оксидов и гидроксидов кремния, который при используемой пробоподготовке не удаляется из раствора, и его концентрации на несколько порядков превышают концентрации скандия, особенно в растворе G-2. При измерениях в стандартном режиме концентрация, рассчитанная по суммарному пику на массе 45, многократно завышена за счет спектральных наложений. При измерениях в столкновительном режиме при увеличении потока до 2,15 мл/мин влияние спектральных наложений снижается. На рис. 2 показано, что в стандартном режиме измерений наложения составляют для G-2 – почти 90 % интенсивности пика, в столкновительном режиме (поток гелия 1,55 мл/мин) процент наложений уменьшается до 38 %, а при оптимальном потоке гелия (2,15 мл/мин) вклад наложений составляет 8 %.

Таким образом, применение столкновительного режима измерений с оптимальным потоком (2,15 мл/мин) привело к снижению предела определения скандия практически на порядок за счет подавления спектральных помех.

При этих же условиях измерений в столкновительном режиме определение аналитов на массах ^{52}Cr (наложения $^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$; $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$), ^{60}Ni

Таблица 3. Концентрации аналитов, определенные в G-2 при разных режимах измерений

Table 3. Concentrations of analytes determined in G-2 under different measurement modes

С, мкг/г	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Gd
He=0	26	38	18	4,3	9,8	16	83	5,4
He=2,15 мл/мин	3,92	35	7,9	4,3	4,0	12	80	4,3
C _{атт}	3,66	35	7,88	4,48	3,46	11	83	4,23

($^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$) и ^{63}Cu ($^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$; $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$) позволило снизить влияние спектральных помех и определить концентрации хрома, меди и никеля, соответствующие аттестованным значениям, в отличие от стандартного режима измерений, при котором полученные концентрации были завышены (табл. 3).

Сравнение результатов определения ванадия, кобальта и цинка в G-2 при анализе в обоих режимах на масс-спектрометре SUPEC 7000 не выявило существенного влияния наложений, полученные результаты согласуются с аттестованными значениями (табл. 3).

Увеличение потока гелия в столкновительном режиме приводит к постепенному снижению полиатомных наложений на лантаноиды, процент образования оксида церия при потоке 2,15 мл/мин уменьшается с 2,7 до 0,5 % (табл. 1). Результаты определения Gd свидетельствуют, что при измерениях с оптимальным потоком гелия полученная концентрация не требует дополнительной математической коррекции (табл. 3).

Таким образом, используемый единый столкновительный режим измерений (He – 2,15 мл/мин) позволяет эффективно устранять наложения при определении аналитов в растворах после сплавления. Разработанный подход был применен для анализа СО и специально выбранных природных образцов с низким уровнем содержания микроэлементов (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn).

*Результаты МС-ИСП определения микроэлементов в СО и природных образцах
с использованием SUPEC 7000 со столкновительной ячейкой с KED
и масс-спектрометра ELEMENT*

Результаты МС-ИСП определения Sc, полученные в столкновительном режиме для ВНВО-2, ВСР-2, СГД-2А, СТ-2А, БИЛ-1, в пределах погрешности соответствуют аттестованным значениям (табл. 4), в отличие от величин, рассчитанных в стандартном режиме измерений. Для природных образцов (№ 1–4) с наиболее низким уровнем содержания скандия столкновительный режим измерений позволяет существенно снизить влияние спектральных помех, в результате чего измеренные концентрации незначительно завышены относительно величин, определенных на масс-спектрометре ELEMENT в среднем разрешении, при котором наложения полиатомных ионов полностью отделяются (табл. 4).

Эффективное устранение спектральных наложений ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}^+$) при определении $^{51}\text{V}^+$ продемонстрировано при анализе образцов № 1 и 4 с наиболее низким уровнем содержания этого элемента (табл. 4). В стандартном режиме измерений сигналы наложений для этих образцов составляют более половины от суммарных сигналов на массе 51, в столкновительном режиме достигается полное подавление наложений, в результате чего измеренные концентра-

Таблица 4. Результаты МС-ИСП определения микроэлементов на SUPEC 7000 (C_{cp}) в разных режимах в сравнении с результатами, полученными для проб 1–4 на масс-спектрометре ELEMENT ($C_{ELEMENT}$) и аттестованными значениями ($C_{аттест}$) для СО, мкг/г

Table 4. Results of ICP-MS determination of trace elements on SUPEC 7000 (C_{aver}) in different modes in comparison with the results obtained for samples 1–4 on the ELEMENT ($C_{ELEMENT}$) and certified values ($C_{аттест}$) for reference materials, $\mu\text{g/g}$

Образец	БИЛ-1	ВНВО-2	BCR-2	СТД-2А	СТ-2А	Образец	1	2	3	4
Sc										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	32	51	59	45	61	$C_{cp} (\text{He}=0)$	30	30	24	28
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	13,4	33	33	23	40	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	4,7	4,9	5,3	3,1
$C_{аттест}$	13	31,8	33	26	41	$C_{ELEMENT}$	4,3	4,7	4,9	2,8
V										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	110	307	430	261	323	$C_{cp} (\text{He}=0)$	7,3	54	60	4,9
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	111	305	423	245	298	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	3,0	53	58	1,30
$C_{аттест}$	110	318	416	250	315	$C_{ELEMENT}$	3,0	51	60	1,36
Cr										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	69	254	14	59	231	$C_{cp} (\text{He}=0)$	11,8	41	41	18,7
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	68	262	17	56	230	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	9,7	40	44	8,2
$C_{аттест}$	66	287	15,8	58	213	$C_{ELEMENT}$	9,7	41	39	8,5
Co										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	16	46	35	38	51	$C_{cp} (\text{He}=0)$	1,20	6,3	8,8	0,53
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	16,7	48	37	35	49	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	1,13	6,4	8,8	0,54
$C_{аттест}$	18	45	37	40	52	$C_{ELEMENT}$	1,21	6,9	8,3	0,59
Ni										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	50	123	14	50	122	$C_{cp} (\text{He}=0)$	6,7	22	13	7,0
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	50	124	14	46	123	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	4,9	19	12	4,9
$C_{аттест}$	54	119	12,6	47	126	$C_{ELEMENT}$	5,0	18	14	5,0
Cu										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	51	107	24	58	160	$C_{cp} (\text{He}=0)$	13,5	120	12,4	5,0
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	52	118	20	53	160	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	13,4	120	11,6	4,6
$C_{аттест}$	52	129	19,7	58	180	$C_{ELEMENT}$	12,2	120	11,0	<5
Zn										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	102	105	132	130	108	$C_{cp} (\text{He}=0)$	48	28	32	17
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	97	97	127	130	104	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	49	25	31	15
$C_{аттест}$	96	103	130	120	112	$C_{ELEMENT}$	47	25	29	15
Gd										
$C_{cp} (\text{He}=0)$	6,8	6,7	7,2	13,6	4,9	$C_{cp} (\text{He}=0)$	8,6	2,6	5,2	5,4
$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	6,0	6,4	6,9	11,7	4,6	$C_{cp} (\text{He}=2,15)$	8,0	2,4	4,3	5,1
$C_{аттест}$	5,8	6,21	6,81	11,5	4,5	$C_{ELEMENT}$	8,0	2,4	4,4	5,1

ции соответствуют величинам, полученным на масс-спектрометре ELEMENT в среднем разрешении.

Сравнение результатов определения кобальта и цинка во всех СО и пробах при анализе в обоих режимах на масс-спектрометре SUPEC 7000 не выявило существенного влияния наложений на уровне от 0,5 мкг/г (Co), 15 мкг/г (Zn) и выше, полученные результаты согласуются с аттестованными значениями и полученными на масс-спектрометре ELEMENT данными (табл. 4).

При определении ^{52}Cr , ^{60}Ni , ^{63}Cu применение столкновительного режима позволило определить концентрации этих элементов во всех СО и пробах, в отличие от стандартного режима измерений, при котором полученные концентрации были завышены в образцах с самым низким уровнем содержания этих элементов (№ 1, 4).

Концентрации Gd, определенные в столкновительном режиме, близки к значениям, полученным без столкновительной ячейки с дополнительной математической коррекцией, и в пределах погрешности согласуются с аттестованными величинами для СО и результатами МС-ИСП (ELEMENT) для природных образцов.

Заключение

Таким образом, подтверждена возможность МС-ИСП определения 33 микроэлементов в геологических образцах разного состава после сплавления с метаборатом лития на масс-спектрометре SUPEC 7000 по внешней градуировке с внутренним стандартом – In (10 мкг/л). Разбавление анализируемых растворов до 0,02 % по общему содержанию солей снижает неспектральное матричное влияние при МС-ИСП анализе и позволяет использовать для внешней градуировки многоэлементные растворы.

При измерениях в стандартном режиме возможно определение 26 элементов, с математической коррекцией концентраций лантаноидов из-за наложений оксидов бария и легких лантаноидов в случае существенного превышения концентраций этих элементов по сравнению с тяжелыми лантаноидами.

Доказана эффективность применения единого для всех аналитов столкновительного режима измерений с KED (газ – He, 2,15 мл/мин) при определении Sc, V, Cr, Ni, Cu, Gd, который позволяет снизить пределы определения элементов за счет устранения или снижения спектральных наложений, особенно для скандия.

Правильность МС-ИСП анализа подтверждена сравнением полученных результатов определения элементов в СО с аттестованными (рекомендованными) значениями. Относительное стандартное отклонение определения не превышает 5–10 % для всех элементов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы / References

[1] Balaram V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. *Rapid Commun. Mass Spectrom* 2021. Vol. 35. e9065, P. 1–29. Doi: 10.1002/rcm.9065.

- [2] Date A.R., Gray A.L. Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B: At Spectrosc* 1985. V. 40 (1–2), P. 115–122. Doi.org/10.1016/0584–8547(85)80015-X.
- [3] Linge K.L., Jarvis K.E. Quadrupole ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostand. Geoanal. Res.* 2009. V. 33. N 4. P. 445–467. Doi.org/10.1111/j.1751–908X.2009.00039.x.
- [4] Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Аналитика и контроль* 2001. Т. 5 (4), С. 335–369 [Pupyshev A.A., Epova E.N. Spectral interference of polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analitika i kontrol* 2001. V. 5(4), P. 335–369 (In Russ.)].
- [5] Wilschefski S.C., Baxter M.R. Inductively coupled plasma mass spectrometry: Introduction to analytical aspects. *Clin. Biochem. Rev.* 2019. V. 40(3), P. 115–133. Doi: 10.33176/AACB-19–00024.
- [6] Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part XII – A review of interferences. *Spectroscopy* 2002. V. 17(10), P. 24–31.
- [7] Yamada N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations. *Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2015. V. 110 (1), P. 31–44. Doi.org/10.1016/j.sab.2015.05.008.
- [8] McCurdy E., Woods G.D. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 17 (1240), P. 607–615. Doi:10.1039/B 312250F.
- [9] Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochim. Acta Part B* 2002. V. 57, P. 1361–1452. Doi.org/10.1016/S 0584–8547(02)00069–1.
- [10] Leykin A. Yu., Yakimovich P.V. Systems for the suppression of spectral interferences for inductively coupled plasma mass-spectrometry. *J. Analyt. Chem.* 2012. V. 67 (8). P. 677–686.
- [11] Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2014. Т. 80(5), С. 6–9. [Leikin A. Yu., Karandashev V.K., Lisovskii S.V., Volkov I.A. The application of collision/reaction cell for detection of impurity elements in rare earth metals by ICP-MS analysis. *Inorganic materials*. 2015. V.51. (14), P. 1389–1393].
- [12] Lum T.S., Leung K.S.Y. Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2016. V. 31(5), P. 1078–1088. Doi:10.1039/C 5JA00497G.
- [13] Veikhman G.A., Gilyova O.V., Stenno E.V., Ulanova T.S. Determination of toxic and essential elements in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Sovremennye tehnologii v medicine*. 2016. V. 8(3), P. 120–125. Doi.org/10.17691/ stm2016.8.3.14.
- [14] Cotta A J.B., Enzweiler J. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.* 2011. V. 36 (1), P. 27–50. Doi: 10.1111/j.1751–908X.2011.00115.x.
- [15] Алексеев А.В., Якимович П.В. Анализ празеодима методом ИСП-МС. *Труды ВИАМ*. 2022. Т. 7 (113). С. 116–124. [Alekseev A.V., Yakimovich P.V. Praseodymium analysis by ICP-MS. *Trudy VIAM* 2022. V. 7(113), P. 116–124. (in Russ.)]. Doi: 10.18577/2307–6046–2022–0–7–116–124

[16] Du Z., Houk R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15, P. 383–388. Doi.org/10.1039/A905046I.

[17] Balaram V. Current and emerging analytical techniques for geochemical and geochronological studies. *Geol. J.* 2020. *SPECIAL ISSUE ARTICLE*, P. 1–60. Doi.org/10.1002/gj.4005.

[18] Lin S., He M., Hu S., Yuan H., Gao S. Precise determination of trace elements in geological samples by ICP-MS using compromise conditions and fine matrix-matching strategy. *Anal. Sci.* 2000. V. 16(12), P. 1291–1296. Doi: 10.2116/analsci.16.1291.

[19] Carter J.A., Barros A.I., Nóbrega J.A., Donati G.L. Traditional calibration methods in atomic spectrometry and new calibration strategies for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Front. Chem.* 2018. V. 6, P. 504–529. Doi.org/10.3389/fchem.2018.00504.

[20] Nikolaeva I. V., Paleskiy S. V., Shaibalova A. S. Application of ICP-MS for Clarification of the Elemental Composition of Geological Reference Materials and Certification of Candidate Reference Materials. *Geochemistry International* 2024. V. 62(11), C. 1219–1226. Doi: 10.1134/S 0016702924700691.

[21] Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. V. 40(3), P. 333–350. Doi.org/10.1111/j.1751–908X.2015.00392.x

[22] Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>, дата обращения 23.05.2025 г. [Electronic catalog <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>, date of access 23.05.2025 (In Russ.)].



Petrochemistry

Нефтехимия

EDN: HIRPKE

УДК 552.578.622.276.63

New Acidic Compositions Based on DES as Effective Solvents of Oil-Producing Rock and Colmatants

Rustam N. Mustafin* and **Lyubov K. Altunina**
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS (IPC SB RAS)
Tomsk, Russian Federation

Received 03.07.2025, received in revised form 23.01.2026, accepted 12.02.2026

Abstract. The study of the dissolving ability of acidic compositions based on surfactant, polyols, adduct of inorganic acid and carbonic acid diamide in relation to terrigenous and carbonate rocks and colmatating substances, was carried out. The use of the studied acidic compositions had a different solvent effect on rocks of different types. The most pronounced solvent ability was shown by the composition GBC-F. The studied compositions also decreased colmatation in relation to inorganic colmatants.

Keywords: acidic compositions, rocks, inorganic colmatants, solvent capacity.

Acknowledgements. The research was carried out within the framework of the state assignment of the IPC SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Citation: Mustafin R. N., Altunina L. K. New Acidic Compositions Based on DES as Effective Solvents of Oil-Producing Rock and Colmatants. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(1), 218–225. EDN: HIRPKE



Новые кислотные композиции на основе ГЭР как эффективные растворители нефтематеринской породы и кольматантов

Р. Н. Мустафин, Л. К. Алтунина

Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)

Российская Федерация, Томск

Аннотация. В работе представлены результаты исследования многофункциональных кислотных композиций на основе ПАВ, полиолов, аддукта неорганической кислоты и диамида угольной кислоты по отношению к терригенной и карбонатной породам, а также кольтирующим веществам. Установлено, что применение исследуемых кислотных композиций оказывало различное по силе растворяющее воздействие на горные породы разного типа. Наиболее выраженную растворяющую способность проявил состав ГБК-Ф. Исследование показало наличие декольтирующей активности по отношению к неорганическим кольтирантам.

Ключевые слова: кислотные композиции, горные породы, неорганические кольтиранты, растворяющая способность.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Цитирование: Мустафин Р. Н., Алтунина Л. К. Новые кислотные композиции на основе ГЭР как эффективные растворители нефтематеринской породы и кольтирантов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 218–225. EDN: HIRPKE

Introduction

Increasing oil recovery due to hard-to-recover oil reserves against the background of depletion of easily recoverable resources is urgent task of the modern oil industry [1, 2]. Impacting the bottom-hole zone (BHZ) is the main way to improve reservoir development efficiency, affecting the efficiency of development of low-yielding deposits and the completeness of extraction of hard-to-recover reserves [3, 4].

One of the most effective methods of BHZ treatment is the treatment of the rock formation using acidic compositions (AC) [5]; the method consists in partial dissolution of the rock and formation of a network of micro-channels in the BHZ. The main factors of efficiency in that approach are the depth of penetration of the composition into the formation and its dissolving capacity [6]. Despite its high efficiency, acid treatment has its drawbacks which can be levelled by a combination of different methods of influencing the BHZ, for example, the use of AC in conjunction with surfactants [7, 8]. The integrated approach is quite variable, but the effectiveness of each combination requires separate study.

For the last 30 years, Siberian scientists have been developing new compositions for bottom-hole treatment. In particular, there were developed acidic compositions based on deep eutectic solvents (DES) that combine rock-dissolving and oil-displacing properties. The developed compositions are

based on surfactant, adduct of inorganic acid, polyols and carbonic acid diamide. They can be used for the treatment of BHZ with a carbonate reservoir type, leading to an increase in rock permeability and additional displacement of oil. The addition of fluorine-containing components to these compositions opens up the possibility of their successful use in terrigenous reservoirs [9].

The work presents the results of a study of the dissolving ability of new acidic compositions – GBC, GBC-F, PB-F and PBC-F – in relation to rocks and colmatants.

Experimental

Samples of carbonate and terrigenous reservoir, quartz and pyrite were selected as test rock formations. For determining the solubility of colmatants, calcium sulphate dihydrate, barium sulphate and magnesium carbonate were used.

To determine the solubilising ability in relation to disintegrated rocks, 0.16–0.5 mm fraction of disintegrated rock was dried to a constant weight. An exact sample weighing about 1 g was placed in a plastic cell of 70 ml, poured 10 cm³ of the investigated composition, closed and kept for a certain time. Then the contents of the cell were transferred to a funnel with a weighed and water-moistened “white tape” filter. The cell was rinsed, the rinse was also transferred to the filter and the filter was rinsed with distilled water. The filter with the rock residue was placed in a weight cup without a lid and dried in a drying cabinet, cooling in the desiccator to constant mass [10].

To determine the solubilising ability in relation to non-disintegrated rock at reservoir temperature, samples of terrigenous reservoir – cubes with an edge length of 10 mm – were washed and dried to a constant weight and weighed (with an accuracy of 4 digits). The lengths of sides of the cube were measured with a calliper to calculate the surface area of cube. In a glass beaker of 50 ml volume 10 cm³ of acidic composition was poured and heated to 70 °C. The prepared cube was placed in the beaker with the heated solution and kept at the same temperature for 180 minutes. Then the cube was washed with 0.5 N NaOH solution and with distilled water, dried in a drying cabinet, and cooled in the desiccator, to a constant mass (with an accuracy of 0.0002 g). Drying, cooling and weighing operations were repeated until a constant mass was achieved [11].

To determine the solubility and dissolution rate of colmatants, calcium sulphate dihydrate, barium sulphate and magnesium carbonate were used as samples of inorganic contamination of the productive reservoir. All colmatants were dried at 100 °C to constant weight. Tests were carried out on two parallel samples of each salt. The test substance was weighed with an accuracy of 0.0002 g, placed in a plastic cell and a tenfold volume of the acidic composition was added. The cell was covered with a lid and the contents of the cell were carefully stirred in a circular motion for uniform wetting. Then the cell was placed in a drying cabinet and the mixture was kept at 80 °C for 90 minutes without stirring. After a predetermined time, the contents of the cell were filtered through a pre-dried and weighted “blue tape” filter, rinsed with distilled water. After washing, the filter with the sample was dried in a drying cabinet at a temperature of 100 °C, cooled in a desiccator, and weighed on analytical scales to a constant mass.

Results and Discussion

Initially, two compositions, GBC and GBC-F, were studied using the example of a carbonate reservoir. Table 1 presents the results of study of dissolution rate and solubility of carbonate rock

Table 1. Dissolution rate and solubility of carbonate rock in LCF of GBC and GBC-F at 25 °C

Composition	Reaction time, h	Dissolution rate, g/h	Solubility, %
LCF GBC	0.5	0.147	6.7
	1	0.141	13.9
	2	0.040	7.7
	3	0.028	8.3
LCF GBC-F	0.5	0.847	42.3
	1	0.369	36.8
	2	0.385	76.4
	3	0.201	53.8

in liquid commercial forms (LCF) of GBC and GBC-F. The data show that the dissolution rate of carbonate rock decreases with time both in the case of using LCF of AC GBC and LCF of AC GBC-F.

Nevertheless, in the reaction with GBC-F, the dissolution rate values were significantly higher, at longer reaction times differences reached 7–9-fold. Application of LCF of AC GBC-F significantly increased rock solubility in comparison to AC GBC.

Thus, the solvent capacity of the LCF of GBC-F significantly exceeds that of the GBC. Therefore, in further studies, there was compared the dissolving ability of fluorinated (–F) compositions. In subsequent experiments LCF and working solution (WC) of AC GBC-F, WS of solid commercial forms (SCF) of AC PB-F and WS of SCF of AC PBC-F were used for investigation of dissolution rate and solubility of carbonate and terrigenous reservoirs, quartz and pyrite. Figure 1 shows their solubility in the studied compositions at a holding time of 24 hours and a temperature of 25 °C.

The most pronounced solubilising ability in relation to the carbonate reservoir was shown by composition GBC-F both in more concentrated (LCF) and in diluted (WS) form. When using LCF of GBC-F, the solubility of carbonate rock 24 h after the start of the reaction was 80.83 %. Its diluting with water (1:1 by volume until WS is obtained) led to decrease in a solubility of rock to 35 % (Fig. 1A), however even this value exceeded the solubility values in ACs PB-F and PBC-F.

In experiments to investigate the solubility of terrigenous reservoir, AC GBC-F also showed higher efficiency in comparison to other compositions (Fig. 1B). When using LCF of GBC-F, the solubility was 9.1 after 24 h of the reaction; for WS of GBC-F this value was 9.6 %. The solubility in ACs PB-F and PBC-F was 4.9 and 2.8 %, respectively.

In the study of quartz solubility, the highest solubility values were found for the WS of AC GBC-F: the amount of dissolved quartz in the twenty-four-hour control point was 6.7 %. The maximum values of dissolved quartz in other cases did not exceed 3 % (Fig. 1C). The solubilising capacity towards pyrite was as follows (in descending order): WS of GBC-F > WS of SCF of PB-F > LCF of GBC-F > WS of SCF of PBC-F (Fig. 1D).

Thus, data on the behaviour of ACs in relation to different rocks at a temperature of 25 °C were obtained. However, the obtained information cannot be considered to be reliably correlated with industrial conditions, because, firstly, acid treatment of the bottom-hole cavity deals not with disintegrated samples, but with solid rocks; secondly, in practice, the works are carried out at sufficiently great depths, and it is known that with increasing depth of the section, the reservoir temperature also

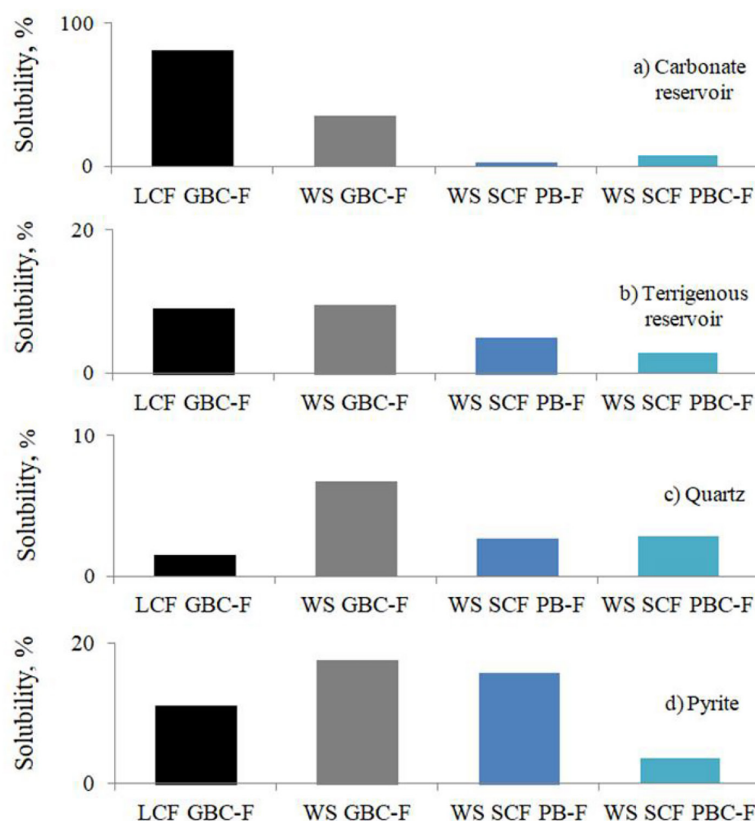


Fig. 1. Solubility of disintegrated carbonate reservoir (a), terrigenous reservoir (b), quartz (c) and pyrite (d) in LCF and WS of GBC-F, WS of SCF of PB-F and WS of SCF of PBC-F during treatment for 24 h at 25 °C

increases [12]. Therefore, the dissolving ability of acidic compositions in relation to non-disintegrated terrigenous reservoir under heat exposure was additionally studied. In parallel, an experiment with studied compositions and the same rock in a disintegrated form at a similar temperature (70 °C) and holding time (180 minutes) was conducted.

From the results presented in Table 2, it can be seen that the solubility of solid pieces of rock (cubes) is lower than the solubility of disintegrated rock under the same conditions, due to the difficulty of penetration of compositions into the closed porous structure of the terrigenous reservoir in static mode. In the dynamic mode that is typical for the conditions of a real reservoir, the solubility of the rock, presumably, should increase.

The maximal effect was exerted by WS of GBC-F, dissolving up to 6 % of the solid rock. At the same time, the LCF of the same AC had the lowest solubilising capacity in relation to non-disintegrated rock. Supposedly, this may be due to the formation of a hydrophobic film on the surface of the cube, protecting them from the destructive effect of the components of the compositions.

Thus, the solubilising ability of the studied acidic compositions in relation to different types of rocks was investigated. Besides, the effect of acidic compositions on the colmating agents was additionally evaluated.

Table 2. Solubility of disintegrated and non-disintegrated terrigenous rock in LCF and WS of GBC-F, WS of SCF of PB-F and WS of SCF of PBC-F at temperature 70 °C and holding time of 180 minutes

Composition	Aggregate state of sample	Solubility, %
LCF GBC-F	Disintegrated rock	4.372
	Solid cube	0.754
WS GBC-F	Disintegrated rock	6.079
	Solid cube	3.327
WS SCF PB-F	Disintegrated rock	3.841
	Solid cube	1.816
WS SCF PBC-F	Disintegrated rock	2.160
	Solid cube	1.184

When filtering mixtures of compositions with salts-colmatants, there was noted difficulty in passing of liquid through the filter at filtration of mixture of GBC-F with calcium sulphate and magnesium carbonate and to a lesser extent – at filtration of PBC-F with the same salts.

The mixtures of these salts with GBC were filtered quickly and without complications. Reaction mixtures of barium sulphate also did not cause similar difficulties. This is because as a result of the reaction with fluorinated compositions, fluorides formed from soluble calcium and magnesium salts ($K_{sp}=3.1 \cdot 10^{-5}$ for calcium sulphate dihydrate [13] and $6.8 \cdot 10^{-6}$ for magnesium carbonate) clogged the pores of the filters (K_{sp} of calcium fluoride $3.5 \cdot 10^{-11}$, K_{sp} of magnesium fluoride $5.2 \cdot 10^{-11}$).

In the case of barium salts, the situation was reversed: barium sulphate is an almost insoluble compound ($K_{sp}=1.1 \cdot 10^{-10}$), this substance was initially inactive and therefore weakly participated in the exchange reaction with the acids of the compositions. An insignificant part of this sample, which dissolved and reacted, formed a comparatively more soluble barium fluoride with $K_{sp}=1.8 \cdot 10^{-7}$.

According to the above, insoluble barium sulphate should also clog the pores of the filter and prevent the filtration of the mixture, but it did not happen. That can be explained by the fact that the volume of the barium sulphate sample was significantly smaller than that of other salts and therefore occupied a less space in the internal volume of the filter ($M(\text{BaSO}_4)=233.4$ g/mol; $M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=172.16$ g/mol; $M(\text{MgCO}_3)=84.3$ g/mol). Thus, the filter surface retained a sufficient number of unclogged pores for fast filtration.

It should be noted that the above observations and conclusions are valid only for the experiment conducted under static conditions. The dynamic mode allows avoiding accumulation of insoluble colmatant and an obstacle to the penetration of acidic composition to the operating field.

Table 3 shows that all the investigated compositions had a high solvent capacity for calcium sulphate and magnesium carbonate. At the same time, ACs GBC and GBC-F dissolved about 40 % of calcium sulphate and about a quarter of magnesium carbonate. The composition PBC-F dissolved about a third of calcium sulphate. The low solubility and, consequently, low reactivity of barium sulphate, indicated above, led to the fact that its dissolution was negligible and did not exceed 3 %.

According to the solubility, the dissolution rate also differed (Table 3): it was the highest when using compositions GBC and GBC-F for calcium sulphate; it decreased by 30–40 % when reacting

Table 3. Solubility and dissolution rate of calcium and barium sulphates and magnesium carbonate in working solutions of ACs GBC, GBC-F and PBC-F after incubation for 90 minutes at 80 °C

	CaSO ₄ GBC	CaSO ₄ GBC-F	CaSO ₄ PBC-F	BaSO ₄ GBC	BaSO ₄ GBC-F	BaSO ₄ PBC-F	MgCO ₃ GBC	MgCO ₃ GBC-F	MgCO ₃ PBC-F
Solubility, %	39.28	42.92	30.45	0.64	0.87	2.79	24.34	24.36	8.96
Dissolution rate, g/h	0.268	0.296	0.204	0.004	0.006	0.019	0.163	0.166	0.060

these compositions with magnesium carbonate. Dissolution rate was minimal when working with barium sulphate.

The results of experiments to determine the dissolving ability in relation to disintegrated and solid rocks and colmatants allow to conclude that the most effective composition among the studied ones is AC GBC-F.

Conclusions

On examples of different rocks and their constituents it was established that studied compositions have dissolving ability. More pronounced effect was observed when using acidic composition GBC-F.

Depending on the specific case, the concentrated and diluted forms of GBC-F had a different effect on different rock type: quartz and pyrite dissolved better in working solution, while the use of LCF had the maximum effect when dissolving carbonate rock.

In the study of terrigenous reservoir, the solubility in LCF of GBC-F during the first hours was better than in WS of GBC-F, but after a day of soaking the difference in values levelled out. The AC PBC-F had the least pronounced solubilising ability, occupying the last and penultimate places in all comparative studies.

It was found that all compositions showed high activity towards inorganic colmatants, such as magnesium carbonate and calcium sulphate; the dissolving effect was more pronounced when using composition GBC-F. The obtained data allows to consider the new acidic compositions as promising agents for BHZ treatment.

According to the totality of the data it was concluded that the most effective composition among the ones presented in the study is AC GBC-F.

References

- [1] Lenchenkova L.E. Enhancement of oil recovery by physical and chemical methods. M., Nedra, 1999. 294 p. (In Russ.)
- [2] Alvarado V., Manrique E. Enhanced oil recovery: an update review. *Energies* 2010. Vol. 3(9), P. 1529–1575.
- [3] Kiselev K.V. *Physical and chemical processes of interaction of acid solutions with rock of low-productive oil deposits, Cand. of sciences thesis type*, Tyumen: Tyumen state university, 2004. 27 p. (In Russ.)
- [4] Al-Obaidi S.H., Chang W.J., Techniques to boost oil production in the development of multi-reservoir fields. *Journal of waste management & recycling technology* 2024. Vol. 2(5), P. 1–6.

- [5] Putilov I., Krivoshchekov S., Vyatkin K., Kochnev A., Ravelev K., Methods of predicting the effectiveness of hydrochloric acid treatment using hydrodynamic simulation. *Applied sciences* 2020. Vol. 10(14), P 4828.
- [6] Davletov Z.R., Pakhomov M.D., Murzataeva M.K., Dinges V.Y., Selection of optimal acidic composition for successful treatment of bottom-hole zone of a clayey terrigenous reservoir on the basis of information on mineralogical composition: report on the work under the grant of British Petroleum. M., Gubkin Russian state university of oil and gas, 2012. 51 p. (In Russ.)
- [7] Silin M.A., Magadova L.A., Tolstykh L.I., Davletshina L.F., Vlasova V.D., Yunusov T.I., Makarova A.M. Aspects of interaction of surfactant – acid compositions at phase boundary with hydrocarbons. *Russian journal of applied chemistry* 2019. Vol. 92, P. 1810–1819.
- [8] Al-Shargabi M., Davoodi S., Wood D.A., Ali M., Rukavishnikov V.S., Minaev K.M., A critical review of self-diverting acid treatments applied to carbonate oil and gas reservoirs. *Petroleum science* 2023. Vol. 20, P. 922–950.
- [9] Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Chertenkov M.V. Physico-chemical and complex technologies to increase oil recovery of fields with hard-to-recover reserves. *ACE Proceeding of IX International Conference on Chemistry of oil and gas, ed. R. S. Min 2015*. P 4–10. (In Russ.)
- [10] Cherepanova N.A., Regulations for testing acid compositions used in well treatment technologies. Kogalym: KogalymNIPIneft, 2013. 36 p. (In Russ.)
- [11] Digest of properties of chemical reagents subject to control and methods of their laboratory determination: Methodological document. St.-Petersburg: Department of oil and gas production of PJSC Gazprom Neft, 2017. 119 p. (In Russ.)
- [12] Fridleifsson I.B., Bertani R., Huenges E., Lund J. W., Ragnarsson A., Rybach L. The possible role and contribution of geothermal energy to the mitigation of climate change. *IPCC Scoping meeting on renewable energy sources, Proceedings, ed. O. Hohmeyer and T. Trittin 2008*. P. 59–80.
- [13] Dean J.A., Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition. McGraw-Hill Professional, 1998. 1561 p.

EDN: SXGHSW

УДК 622.24.063.2

Functional Additives in Drilling Fluids

Aleksandr V. Korobkin^{*a},
Yulia Yu. Petrova^a and Lyubov A. Magadova^{a, b}

^a*Surgut State University*

Surgut, Russian Federation

^b*Russian State University of Oil and Gas*

Gubkin Russian National University

Moscow, Russian Federation

Received 19.10.2025, received in revised form 24.02.2026, accepted 02.03.2026

Abstract. The article presents a review of modern functional additives for water-based drilling fluids used to improve drilling efficiency and preserve reservoir properties. The following main groups of additives are considered: nanoparticles capable of improving rheological and filtration properties, reducing friction and fluid losses (up to 40 % when using TiO₂); surfactants that improve mud properties by reducing interfacial tension; environmentally safe additives with low toxicity that contribute to sustainable development of the oil and gas industry and reduce production costs. Additionally, natural components of plant origin with biodegradability and promising performance characteristics are considered. Particular attention is paid to polymers acting as swelling and corrosion inhibitors, which allows increasing the resistance of drilling fluids to aggressive conditions. The considered additives allow to optimize the drilling process, reduce the technogenic impact on the environment and increase the working life of the equipment. The article also focuses on the synergetic effects of the combined use of various types of additives, as well as on the potential of their industrial implementation, taking into account modern requirements to environmental friendliness, efficiency and cost-effectiveness. The review reflects current trends in the development of drilling fluids with a focus on stability to thermobaric conditions and environmental safety.

Keywords: nanoparticles, surfactants, polymers, corrosion inhibitors, swelling inhibitors, bioadditives.

Acknowledgements. The authors acknowledge the Government of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug–Yugra (Order № 10-P-1534 dated 20.06.2023, Project № 2023–227–10).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: korobkin_av@surgu.ru



Функциональные добавки в буровые растворы

А. В. Коробкин^а, Ю. Ю. Петрова^а, Л. А. Магадова^{а, б}

^аСургутский государственный университет

Российская Федерация, Сургут

^бРоссийский государственный университет нефти и газа

НИУ имени И. М. Губкина

Российская Федерация, Москва

Аннотация. В статье представлен обзор современных функциональных добавок для буровых растворов на водной основе, используемых для повышения эффективности бурения и сохранения коллекторских свойств пласта. Рассмотрены следующие основные группы добавок: наночастицы, способные улучшать реологические и фильтрационные свойства, снижать трение и потери жидкости (до 40 % при использовании TiO_2); поверхностно-активные вещества, улучшающие свойства растворов за счет снижения межфазного натяжения; экологически безопасные добавки с низкой токсичностью, способствующие устойчивому развитию нефтегазовой отрасли и снижению производственных затрат. Дополнительно рассмотрены природные компоненты растительного происхождения, обладающие биоразлагаемостью и перспективными эксплуатационными характеристиками. Особое внимание уделяется полимерам, выполняющим функции ингибиторов набухания и коррозии, что позволяет повысить устойчивость буровых растворов к агрессивным условиям. Рассматриваемые добавки позволяют оптимизировать процесс бурения, снизить техногенное воздействие на окружающую среду и увеличить рабочий ресурс оборудования. В статье также акцентировано внимание на синергетических эффектах комбинированного применения различных типов добавок, а также на потенциале их промышленного внедрения с учетом современных требований к экологичности, эффективности и экономичности. Обзор отражает современные тенденции в разработке буровых растворов с акцентом на устойчивость к термобарическим условиям и экологическую безопасность.

Ключевые слова: наночастицы, поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры, ингибиторы коррозии, ингибиторы набухания, биодобавки.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства ХМАО – Югры (Приказ № 10-П-1534 от 20.06.2023, Проект № 2023–227–10).

Цитирование: Коробкин А. В., Петрова Ю. Ю., Магадова Л. А. Функциональные добавки в буровые растворы. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(1). С. 226–242. EDN: SXGHSW

Развитие технологий добычи нефти и газа сопряжено с необходимостью освоения нетрадиционных коллекторов, характеризующихся низкой пористостью, малой проницаемостью, а также сложными геологическими и термобарическими условиями. В таких условиях эффективное бурение требует применения буровых растворов, способных не только обеспечивать устойчивость стенок скважины, но и предотвращать развитие аварийных ситуаций. В последние годы нефтегазодобывающая отрасль всё чаще сталкивается с вызовами, связанными с возрастанием пластовых давлений и температур, а также с необходимостью повышения коэффициента извлечения углеводородов в условиях истощения традиционных запасов. Это обуславливает необходимость разработки и применения модифицированных буровых растворов, свойства которых могут быть целенаправленно адаптированы под геолого-физические особенности конкретного месторождения.

Для этой цели используются различные функциональные добавки, в том числе ингибиторы коррозии, термостабилизирующие вещества, полимерные реагенты, обеспечивающие требуемые реологические характеристики, а также компоненты, снижающие абразивный износ оборудования. Таким образом, актуальность исследования добавок к буровым растворам определяется рядом факторов: необходимостью эффективного освоения глубоко залегающих и геологически сложных пластов, ростом числа аварийных ситуаций, вызванных коррозией оборудования, набуханием пород и износом долот, а также потребностью в экологически безопасных и экономически эффективных решениях.

Представленный обзор посвящен анализу современных исследований функциональных добавок в буровые растворы, направленных на решение актуальных проблем бурения в сложных геологических условиях. В обзоре рассматриваются как традиционные подходы, так и инновационные решения, включая использование нано- и композиционных материалов, экологически безопасных добавок. Особое внимание уделяется их влиянию на реологические, термодинамические и экологические свойства буровых растворов. Обзор позволяет определить наиболее перспективные подходы к применению добавок, способствующие улучшению параметров бурового процесса и росту нефтеотдачи.

Существуют различные подходы к классификации добавок, применяемых в составе буровых растворов. К числу традиционных добавок относят поверхностно-активные вещества, полимеры, амины, соли калия и кальция [1]. Наряду с ними выделяют и перспективные, так называемые нетрадиционные добавки – наночастицы, ионные жидкости, био-ПАВ растительного и животного происхождения, а также азотсодержащие соединения.

Наноразмерные материалы

Одной из наиболее активно развивающихся групп функциональных добавок к буровым растворам являются наноразмерные материалы. Их применение направлено не только на повышение технологических характеристик раствора, но и на решение ряда критически важных задач – от снижения фильтрационных потерь и трения до повышения устойчивости стенок скважины в сложных геологических условиях. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, наночастицы демонстрируют высокую эффективность даже при минимальных концентрациях, что делает их перспективными компонентами буровых систем нового поколения.

Разработки на основе наноразмерных материалов направлены на сохранение естественной проницаемости пласта и повышение продуктивности скважин в целом, а также решение ряда острых проблем, возникающих при бурении и заканчивании скважин, в частности на снижение трения труб о стенки скважины; укрепление слабых песчаных пластов; борьбу с коррозией; снижение поглощения бурового раствора пластом; снижение потерь технологических жидкостей при заканчивании и ремонте скважин. В настоящее время в составе буровых растворов активно используют полимерные материалы, а наночастицы применяют редко, хотя их добавки в небольших количествах могут приводить к улучшению реологических свойств и уменьшению потерь буровых растворов, что особенно важно в условиях малопроницаемых пород [1].

Для обеспечения устойчивости стенок скважины и предупреждения обвалов пород буровой раствор образует тонкую фильтрационную корку. Не менее важны фильтрационные потери, которые увеличивают затраты на строительство скважин и вероятность обвалов. Для уменьшения обвалов обычно используют дисперсные наполнители, но в условиях малопроницаемых пород они малоэффективны. Эффективность в решении этих и других проблем обусловлена свойствами жидкостей, которые они приобретают в результате добавления наночастиц. Стоит отметить, что каждый тип наночастиц обладает своим преимущественным действием. Например, для изменения смачиваемости рекомендуется использовать частицы на основе SiO_2 , TiO_2 или Al_2O_3 совместно с SiO_2 ; для снижения межфазного натяжения – наночастицы SiO_2 ; а для регулирования вязкости – наночастицы Al_2O_3 и т.д. [2]. Так, в работе [1] было показано, что добавка 2 % наночастиц в буровой раствор обеспечивает снижение фильтрационных потерь на 22 % для наночастиц Al_2O_3 и на 38 % для наночастиц TiO_2 . В работе [3] сообщается о десятикратном уменьшении фильтрации бурового раствора после добавки 0,2 % наночастиц TiO_2 . Исследование фильтрации микросуспензий с добавками наночастиц SiO_2 через пористую среду с различной проницаемостью показало зависимость фильтрационных потерь бурового раствора от размера пор керамического фильтра. Наиболее эффективно наночастицы SiO_2 снижали фильтрационные потери при размерах пор фильтра менее 10 мкм в три раза, также наблюдали образование тонкой корки размером 1–2 мм [4].

В ряде работ [5, 6] было показано, что добавка наночастиц в буровой раствор на водной основе способна на 20–30 % снизить коэффициент трения. Это делает такие растворы конкурентоспособными по сравнению с растворами на углеводородной основе, применение которых ограничивается природоохранными требованиями.

Добавление наночастиц размером более 50 нм практически не влияет на реологические свойства суспензий [7]. При этом важна природа частиц: при прочих равных условиях наночастицы Al_2O_3 гораздо больше влияют на реологию, чем TiO_2 и SiO_2 . Модификация водного бурового раствора на основе ксантановой смолы наночастицами ZnO и CuO улучшает реологические свойства на 35 % в условиях высоких температуры и давления [8]. Также было показано, что при возвращении к нормальным условиям раствор не теряет своих реологических свойств, которые лучше описывает модель Гершеля-Балкли. Смесь ксантановой смолы и наночастиц SiO_2 может улучшать химическую и термическую стабильность бурового раствора на водной основе при высоких температурах [9]. Наблюдали также уменьшение фильтрационных потерь и улучшение ингибирующих свойств раствора. Предложена функциональная наножидкость

на основе ксантановой смолы и наночастиц SiO_2 в качестве бурового раствора для решения операционных проблем при бурении [10]. Было обнаружено, что модифицированные буровые растворы имеют более высокий предел текучести, полезны для очистки ствола скважины, показывают меньшую потерю фильтрата и лучше смазывают долото, чем традиционные составы буровых растворов на водной основе. В другой работе наночастицы TiO_2 , модифицированные полиакриламидом, показали улучшение реологических свойств, уменьшение фильтрационных потерь и увеличение толщины фильтрационной корки на 64 % по сравнению с немодифицированным раствором [11].

В работе [9] исследована зависимость фильтрационных свойств бурового раствора от концентрации наночастиц. Все исследованные бентонитовые растворы с низкой концентрацией наночастиц (0,14 %) показали увеличение фильтрационных потерь, а при повышении концентраций до 1,5 % – их уменьшение.

Известно, что не менее важной характеристикой промывочной жидкости является её ингибирующая способность. При добавлении ингибитора в состав бурового раствора глинистая фаза превращается в активный наполнитель, тем самым обеспечивается агрегативная и кинетическая устойчивость, повышается глиноёмкость раствора. За счет регулирования структурно-механических показателей существенно сокращаются расход реагентов, материалов и риск обвалообразования [10–12]. В работе [13] показано, что для повышения ингибирующих свойств буровых растворов целесообразно использовать наночастицы меди размером 40–60 нм с концентрацией 0,0025 % в присутствии электролитов. Лучшие результаты были получены в известковом, гипсоизвестковом и калиевом растворах, где после введения наночастиц размеры трещин существенно уменьшались за счет достижения высокой степени ингибирования [13].

Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) разной природы (катионные, анионные, неионогенные и амфотерные) широко применяют в буровых растворах благодаря их способности снижать межфазное натяжение и улучшать реологические свойства, что способствует улучшению технологических характеристик растворов. ПАВ уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, что способствует стабилизации эмульсий и, наоборот, могут предотвращать образование нежелательных эмульсий типа «вода в масле» или «масло в воде» в процессе бурения [14, 15]

В работе [16] авторы изучили применение неионогенных и анионных ПАВ в качестве добавок в буровые растворы на водной основе для оптимизации их реологических и фильтрационных свойств при высоких температурах вплоть до 300°F (~150°C). В качестве неионогенного ПАВ использовали 2-гексадецилоксиэтанол, а в качестве анионного – алкилбензолсульфат. Было показано, что добавление ПАВ в глинистый буровой раствор на водной основе повышает его вязкость, а также повышает устойчивость бурового раствора при высоких температурах. При обычных температурах отмечается повышение стабильности и прочности геля после внесения ПАВ. Потери жидкости также снизились в сравнении с буровым раствором без внесения ПАВ.

В работе авторами [17] представлено использование катионного ПАВ для модификации поверхности частиц бентонита с целью улучшения их сорбционных свойств и расширения применения ПАВ, в том числе для повышения органophilности глин за счет ионного обме-

на с четвертичными аммониевыми солями. В работе был использован бентонитовый буровой раствор с добавлением катионного ПАВ – цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), гексана, лаурил триэтоксилата (неионогенный ПАВ) и барита. Для модификации поверхности бентонита использовали ЦТАБ. Было показано, что поверхностное натяжение бурового раствора с добавлением ПАВ было снижено с 45,1 до 20 мН/м, также было показано снижение вязкости и сопротивление на трение с увеличением тиксотропности.

Наиболее эффективными для ингибирования набухания стенок скважины являются катионные и неионогенные ПАВ. Их ингибирующее действие обусловлено способностью адсорбироваться на поверхности глинистых частиц за счёт взаимодействия с силанольными группами и отрицательно заряженными слоями минералов. При этом гидрофобные радикалы молекул формируют защитный барьер, препятствующий проникновению воды и, как следствие, набуханию глины [18, 19].

Одним из перспективных направлений в разработке новых ПАВ, применяемых в нефтегазовой отрасли, является использование биосурфактантов – соединений природного происхождения, извлекаемых из растительных и животных источников. Основным действующим компонентом таких ПАВ являются сапонины – амфифильные молекулы, содержащие как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты, что определяет их высокую поверхностную активность. Экспериментальные исследования, проведенные Ахмади и Шадизаде [19], показали, что природный неионогенный ПАВ, полученный из листьев *Zyziphus Spina Christi*, демонстрирует выраженное адсорбционное поведение на породах сланцево-песчаного состава как в статических, так и в динамических условиях. Было установлено, что при использовании этого биосурфактанта существенно снижается межфазное натяжение, уменьшается водопоглощение глинистых минералов, а также улучшаются условия фильтрации и вытеснения нефти, что положительно сказывается на эффективности процессов увеличения нефтеотдачи. Аналогичные эффекты были подтверждены и в других исследованиях. Так, в работе [20] продемонстрировано влияние анионного ПАВ на изменение смачиваемости поверхности сланцевой породы. Установлено, что при обработке образцов сланца таким ПАВ происходит сдвиг в сторону более водоотталкивающей (маслонасыщенной) поверхности, что приводит к снижению адсорбции воды и способствует десорбции газа, удерживаемого на поверхности пористой матрицы. Тем самым такие ПАВ повышают подвижность углеводородов и эффективность их извлечения из низкопроницаемых коллекторов.

Применение экологически безопасных биосурфактантов, способных эффективно модулировать поверхностные свойства породы и снижать межфазное натяжение, представляет собой стратегически важное направление в области экологических технологий повышения нефтеотдачи.

Экологически безопасные добавки из природного сырья

В условиях растущей глобальной экологической обеспокоенности, связанной с применением токсичных химических добавок в буровых растворах, нефтегазовая отрасль сталкивается с необходимостью разработки и внедрения экологически безопасных альтернатив. В последнее время одним из основных направлений в области нетоксичных добавок к буровым растворам стали экологически безопасные или безопасные для окружающей среды добавки для буровых растворов на водной основе. В качестве добавок используют пищевые отходы [27], перетертую

в порошок траву [28, 29], золу из рисовой шелухи [30], порошок из семян базилика [31] и многие другие биологические материалы.

Одной из важных экологических проблем, связанных с использованием традиционных буровых растворов, является риск их проникновения в подземные водоносные горизонты. Загрязнение подземных вод такими растворами делает их непригодными для дальнейшего использования. Не менее значимой является проблема утилизации бурового шлама: при его выносе на поверхность он может загрязнять почву остатками пород и нефтепродуктов, что также исключает возможность её дальнейшего использования, в том числе для сельскохозяйственных нужд.

Одним из перспективных направлений в разработке экологически безопасных добавок к буровым растворам является использование органических пищевых отходов. В ряде работ Аль-Хамеди с соавт. [27, 28] продемонстрирована эффективность измельченных в порошок мандариновых корок (ПМК) и высушенной травы (ПТ) как альтернатива традиционным химическим реагентам в буровых системах на водной основе. В работе [27] было установлено, что добавление порошка мандариновых корок способствует значительному улучшению реологических характеристик раствора, включая увеличение пластической вязкости, предела текучести и прочности геля. Более того, ПМК эффективно снижал потери фильтрата – на 44–68 % при концентрациях от 1 до 4 % – и формировал тонкую, однородную фильтрационную корку. При этом влияние ПМК на плотность раствора, солесодержание и содержание кальция оказалось незначительным, что подчёркивает его пригодность в качестве биоразлагаемой добавки с низким экологическим воздействием. Авторы также подчёркивают, что ПМК обладает потенциалом применения в качестве компонента, регулирующего pH, особенно при вскрытии заколонного цемента, за счёт способности снижать щелочность раствора и осаждать кальциевые ионы. В другом исследовании [28] была изучена эффективность применения высушенной и измельчённой травы в качестве добавки для контроля фильтрационных потерь. Добавление ПТ в концентрациях 0,5–1,5 % обеспечивало снижение потерь фильтрата в условиях как низких температур и низкого давления (НТНД), так и высоких температур и высокого давления (ВТВД), при этом ПТ превосходил по эффективности традиционный крахмал. Например, при концентрации 0,5 % ПТ потери жидкости снижались на 42 % (в условиях НТНД), тогда как крахмал обеспечивал лишь 28 % снижение. Однако в отношении реологических характеристик крахмал показал большую эффективность, особенно при высоких концентрациях, что связано с высокой степенью набухания и полимерной природой вещества. Кроме того, ПТ оказывал заметное влияние на pH раствора, снижая его на 15–21 % в зависимости от концентрации и эффективно уменьшая содержание ионов кальция, что дополнительно подтверждает его пригодность для применения в условиях, требующих контроля щелочности. При этом, как показали результаты, ПТ не увеличивал содержание твёрдой фазы в растворе и не вызывал бактериальных осложнений, что критически важно при длительном хранении и использовании биоразлагаемых компонентов.

Исследование А. Исмаила и соавт. [29] было посвящено разработке моделей предсказания реологических свойств буровых растворов с использованием измельченной травы с размером частиц от 75 до 300 мкм в качестве добавки к бентонитовому раствору. Было установлено, что оптимальные реологические характеристики, в частности максимальное увеличение вязкости, достигаются при размере частиц 150 мкм. При этом влияние добавки на статическое напряже-

ние сдвига (СНС) проявляется преимущественно при высокой плотности раствора, что указывает на зависимость эффективности добавки от условий эксплуатации раствора.

В работе Э. Ялман и соавторы [30] рассматривают применение золы из рисовой шелухи (ЗРШ) в качестве доступной и экологичной добавки. Исследования показали, что при концентрации 15 мас.% добавки наблюдается значительное повышение кажущейся вязкости (на 60 %) и предела текучести (на 183 %), в то время как тиксотропность и пластическая вязкость снижаются. Эти изменения свидетельствуют о потенциале ЗРШ в оптимизации выноса шлама и стабилизации ствола скважины, что, наряду с низкой стоимостью и экологической безопасностью, делает её перспективной альтернативой синтетическим агентам.

Особый интерес представляет работа Гао и соавт. [31], в которой предложено использовать порошок семян базилика (ПСБ) как многофункциональную природную добавку. ПСБ содержит анионные гетерополисахариды, которые образуют при гидратации коллоидную систему с трехмерной сетчатой наноструктурой, обеспечивающей высокую водоудерживающую способность. Было продемонстрировано, что ПСБ значительно улучшает реологические и фильтрационные свойства бурового раствора после термического старения при 120 °С, а также по ингибирующему действию превосходит ксантановую смолу. Кроме того, ПСБ эффективно снижает коэффициент трения до 60 % благодаря образованию гидратированного слоя на поверхности металлов и бентонита. Отмечена высокая устойчивость ПСБ к солевому загрязнению: раствор, модифицированный 1,0 мас.% ПСБ, сохраняет стабильные свойства при загрязнении 5,0 мас.% NaCl и 0,3 мас.% CaCl₂. Учитывая биоразлагаемость, отсутствие токсичности и простоту получения ПСБ из пищевых отходов, авторы предлагают его как перспективную замену синтетическим полимерам в составе буровых растворов.

Следовательно, эти работы демонстрируют растущий интерес к использованию природных и возобновляемых источников как функциональных добавок, способных обеспечить стабильность, ингибирование и снижение коэффициента трения при бурении, с одновременным уменьшением экологического воздействия и экономических затрат.

Ингибиторы, в том числе полимерные, являются неотъемлемой частью современных буровых растворов, обеспечивая их стабильность и эффективность. Постоянные исследования и разработки в этой области способствуют созданию новых композиций, которые отвечают требованиям сложных геологических условий и повышают безопасность и экономичность буровых работ. В процессе нефтедобычи ингибиторы обеспечивают эффективное управление различными процессами и предотвращают нежелательные процессы. В нефтяной промышленности используют различные типы ингибиторов, в том числе ингибиторы коррозии, ингибиторы трения, водоотдачи, ингибиторы набухания, ингибиторы пенообразования и др.

Преимуществами применения ингибиторов на основе полимеров являются: снижение гидратации глин (предотвращают набухание глинистых пород, что уменьшает риск обвалов и осыпей); улучшение реологических свойств (позволяют контролировать вязкость и текучесть бурового раствора, обеспечивая оптимальные условия для бурения); снижение фильтрации (уменьшают потерю жидкости через стенки скважины, что предотвращает повреждение продуктивных пластов) [23–25].

Полимерные ингибиторы играют важную роль в улучшении свойств буровых растворов, обеспечивая стабильность ствола скважины и предотвращая нежелательные взаимодействия

между буровым раствором и глинистыми породами [1, 2, 23]. Их применение направлено на снижение гидратации и диспергирования глин, что минимизирует риски обвалов и осыпей [1, 2]. Полимерные ингибиторы можно разделить на несколько видов [23–26]: природные полимеры (биополимеры, такие как ксантановая и гуаровая камедь, которые обладают способностью стабилизировать буровой раствор и снижать фильтрацию); синтетические полимеры (полиакриламиды и их производные, которые эффективно контролируют реологические свойства раствора и уменьшают набухание глин); модифицированные природные полимеры (например, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), которая улучшает вязкостные характеристики и снижает фильтрацию). Механизм действия полимерных ингибиторов основан на адсорбции полимерных цепей на поверхности глинистых частиц, что препятствует проникновению воды и снижает степень гидратации [2, 4]. Это приводит к уменьшению набухания и диспергирования глин, обеспечивая стабильность стенок скважины [5].

В последние годы проведено множество исследований, направленных на оценку эффективности различных полимерных ингибиторов. Например, в работе Тилеубаева и соавторов [21] изучены ингибирующие характеристики растворов, синтезированных на основе акриламида и малеиновой кислоты. Результаты показали, что использование таких полимеров приводит к снижению набухаемости глин и повышению солеустойчивости буровых растворов. Другие исследования фокусируются на комбинированных системах. Так, в работе [22] рассмотрено сочетание силикатных ингибиторов с солями калия и высокомолекулярными полимерами, что позволяет достичь оптимальных ингибирующих и реологических свойств буровых растворов.

Ингибирующие добавки к буровым растворам

Ингибиторы набухания стенок скважины – это материалы или химические вещества, добавляемые в буровые растворы на водной основе для предотвращения гидратации, набухания и деградации глинистых минералов [38]. Буровые растворы на водной основе обладают большим потенциалом в ингибировании набухания глиняных стенок скважин по сравнению с буровыми растворами на углеводородной основе благодаря их экономичности, скорости проходки и общей безопасности операций. Широко применяют традиционные ингибиторы, такие как неорганические соли хлорида калия (KCl), хлорида аммония (NH_4Cl), хлорида кальция (CaCl_2), хлорида натрия (NaCl), гидроксида калия (KOH), хлорида тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{NCl}]$ и гидроксида кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, а также органические полимерные ингибиторы, такие как полиэтиленгликоль, полиакриламид и частично гидролизированный полиакриламид, полиамиды, ксантановая смола. Однако KCl может быть токсичным при высоких концентрациях, а ксантановая смола и другие органические добавки не стабильны при высоких температурах [32]. А широко используемые в современной практике бурения ингибиторы гидратации глин (хлориды калия и кальция, силикаты натрия и калия), а также акриловые полимеры не обеспечивают в должной мере сохранение влажности глинистого шлама и не предупреждают его диспергирование в буровой промысловой жидкости, что, при прочих неблагоприятных условиях, создает предпосылки к обвалу стенок скважины и образованию каверн [33, 34].

Современные ингибиторы коррозии для нефтегазодобывающей промышленности представляют собой раствор одного или нескольких органических соединений, обладающих высокими ингибирующими свойствами, так называемые активные основы в углеводородном или

водно-спиртовом растворителе [35]. В качестве активных основ используют имидазолины, первичные амины, диамины, амидоамины, димеризованные амидоамины, четвертичные аммониевые основания, оксипирированные первичные амины, алкилпиридины, жирные кислоты, фосфатированные сложные эфиры этилового спирта и др. Активной основы в товарных формах ингибиторов коррозии может быть до 60 % масс. (обычно 10–30 % масс.). Кроме активной основы и растворителя ингибиторы могут содержать различные добавки, обеспечивающие доведение физико-химических свойств продукта до заданных значений. Добавками регулируют pH, плотность, вязкость, диспергируемость в воду и др. [36].

При использовании ингибиторов коррозии в промышленных условиях эффективность уровня их защиты определяется следующими параметрами [37]: влияние ингибитора на механические (пластические) свойства металла; насыщение металла водородом под действием ингибитора; тип конструкций и скорость коррозии в них; оценивается концентрация ингибитора коррозии; параметры, влияющие на технологические процессы; определяется вязкость ингибитора; температура затвердевания ингибитора; температура воспламенения ингибитора; растворимость (диспергируемость) ингибитора.

Все больше внимания уделяется разработке и использованию недорогих, *биоразлагаемых и экологически безопасных составов ингибиторов*. В последние годы растет интерес к разработке и применению недорогих, биоразлагаемых и экологически безопасных ингибиторов коррозии, способных эффективно заменять традиционные синтетические составы. Среди таких решений особое внимание привлекают экстракты растительного происхождения, благодаря их доступности, экологической нейтральности и биосовместимости. Растительные экстракты содержат широкий спектр органических соединений – в том числе жирные кислоты, алкалоиды, флавоноиды, танины, сульфо- и гидроксигруппы, – способных к адсорбции на металлической поверхности, что обуславливает их ингибирующую активность [38].

Эффективность ингибирования коррозии экстрактами растительного происхождения, как правило, объясняется образованием адсорбционного слоя на поверхности металла. В большинстве работ процесс адсорбции описывается с использованием изотермы Лэнгмюра, предполагающей образование мономолекулярного слоя ингибитора. В зависимости от природы активных компонентов экстракта и условий среды возможно как физическое (электростатическое) взаимодействие между ингибитором и металлической поверхностью, так и хемосорбция с участием донорно-акцепторных связей. Последний механизм обеспечивает более прочную фиксацию молекул ингибитора и, как следствие, повышенную устойчивость защитного слоя. Однако, несмотря на обнадеживающие результаты, демонстрируемые в лабораторных условиях, растительные ингибиторы требуют дальнейшей оптимизации. Одним из значимых ограничений является отсутствие системного изучения синергетических эффектов при совместном применении растительных экстрактов с другими ингибиторами или функциональными добавками. Это особенно актуально в контексте промышленного применения, где стабильность и предсказуемость действия состава имеют важное значение. Следовательно, дальнейшее развитие природных экстрактов в качестве ингибиторов коррозии требует комплексного подхода: идентификации и стандартизации активных компонентов, анализа механизмов адсорбции, термодинамики взаимодействия с металлической поверхностью, а также оценки возможных синергетических комбинаций в многокомпонентных системах.

Разработка экологически безопасных и биоразлагаемых ингибиторов коррозии на основе производных растительных масел и экстрактов в последние годы становится приоритетным направлением химической защиты металлов. Это обусловлено необходимостью минимизировать негативное воздействие на окружающую среду при одновременном обеспечении высокой ингибирующей эффективности в агрессивных средах, таких как кислоты, насыщенные CO_2 [38].

Исследования авторов [39] подтверждают высокую эффективность «зелёных» ингибиторов на основе растительных экстрактов для защиты углеродистой стали от коррозии, вызванной воздействием HCl , H_2SO_4 и CO_2 . Особое внимание в этой области уделяется производным растительных масел, в частности – хлопкового и подсолнечного. Синтезированные анионные ПАВ на основе сульфированных жирных кислот этих масел демонстрируют высокий уровень ингибирования коррозии в средах, насыщенных углекислым газом. По данным [39], ингибиторы на основе хлопкового масла обеспечивали эффективность до 99,8 % при концентрации всего 100 ppm, а их адсорбция на поверхности стали подчинялась изотерме Ленгмюра, что указывает на формирование прочной мономолекулярной защитной пленки.

Одним из перспективных направлений в области повышения нефтеотдачи является использование закачки углекислого газа в пласт. Как показано в работе [40], CO_2 способствует ряду физических и химических процессов, повышающих проницаемость пористой среды, включая растворение некоторых минералов, снижение набухаемости глинистых частиц, а также уменьшение межфазного натяжения на границе «нефть–вода». Существенным фактором является высокая растворимость CO_2 в углеводородах – в 4–10 раз выше, чем в воде, – что обеспечивает его переход из водной фазы в нефтяную, способствует снижению вязкости нефти и увеличению её объема на 50–70 %, за счёт чего достигается эффект дополнительного вытеснения. Однако использование CO_2 сопряжено с повышенной агрессивностью среды и риском ускоренной коррозии металлических элементов оборудования, что требует применения эффективных и экологически безопасных ингибиторов коррозии. С этой целью было предложено использовать ингибиторы на основе модифицированных жирных кислот растительных масел. В частности, исследованы [40] ингибиторы, полученные из подсолнечного и хлопкового масел путём омыления и последующего сульфирования, которые затем были переведены в формы солей натрия и моноэтаноламиновых комплексов. Электрохимические исследования в условиях CO_2 -активированной среды показали, что уже при концентрации 25–50 ppm данные соединения обеспечивают высокий уровень антикоррозионной защиты стали. При этом комплексы с моноэтаноламином продемонстрировали более высокую эффективность по сравнению с натриевыми солями. Для ингибиторов на основе подсолнечного масла при концентрации 25 ppm защитный эффект достигал 94,2–96,0 %, в то время как для аналогов из хлопкового масла эффективность была ниже на 7,8 %.

Альтернативный подход предложен в работе [41], где описана разработка ПАВ на основе этаноламидов высших карбоновых кислот, синтезированных из хлопкового масла. Полученные сульфатированные соли – в виде комплексов с ионами Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ и $\text{NH}_2^+\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_2$ – проявили не только антикоррозионные свойства, но и высокую диспергирующую активность на поверхности воды. Особенно эффективными оказались комплексы с диэтаноламином, обеспечивающие до 100 % ингибирования сероводородной коррозии стали при концентрации 100–150 ppm. Высокая степень ингибирования обусловлена способно-

стью ПАВ к прочной адсорбции на поверхности металла и формированию защитной плёнки, устойчивой в агрессивной среде с содержанием H_2S . Результаты показали, что комплексные соли могут быть использованы в качестве эффективных ингибиторов коррозии и реагентов для удаления нефтяных пленок с водной поверхности.

Дополнительное исследование высокой эффективности биоразлагаемых ингибиторов на основе продуктов растительного происхождения было проведено в работе [42], где авторами описана композиция на основе модифицированной растительной смолы (3 %) с добавлением биологически активного бактерицидного ингибитора (0,1 %). Композиция в составе бурового раствора проявила не только антикоррозионное действие, но и хорошие смазывающие свойства (трибологическое действие). Было установлено, что полученная добавка экологически безопасна и полностью биоразлагаема, что делает её особенно актуальной в условиях ужесточающихся экологических требований.

В работе авторов [43] был дополнительно исследован водный экстракт семян хлопчатника, который при концентрации 800 мг/л продемонстрировал ингибирующую способность до 95,7 % в растворе HCl (1 моль/л). Особенно интересно, что выделенная фракция высокомолекулярных соединений проявила сопоставимую эффективность при вдвое меньшей концентрации (400 мг/л), что указывает на участие макромолекул – вероятно, белков и полисахаридов – в механизме ингибирования. Использование гравиметрических тестов, потенциодинамических поляризационных кривых, измерений электрохимического импеданса и морфологического анализа поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтвердило образование стабильного защитного слоя и химическую природу адсорбции. Так, при гравиметрических испытаниях при изменении температуры наблюдалось снижение энергии активации, что свидетельствовало о химической адсорбции на поверхности металла.

Способность новых синтезированных анионных поверхностно-активных веществ на основе хлопкового масла защищать углеродистую сталь в растворах, насыщенных CO_2 , была исследована с помощью измерений скорости линейной поляризационной коррозии, потери массы и поверхностного натяжения [44]. Исследование ингибиторов в условиях CO_2 -инъекции в нефтяные пласты выявило, что моноэтаноламиновые комплексы сульфопроизводных жирных кислот обладают большей ингибирующей активностью по сравнению с соответствующими натриевыми солями [44]. Это объясняется как более высокой полярностью функциональных групп, так и способностью формировать плотные гидрофобные барьеры на поверхности металла. Эффективность ингибирования возрастает при увеличении концентрации ингибитора до 100 ppm и достигает 99,7 %. Процесс ингибирования связывают с образованием на поверхности металла адсорбционной пленки, защищающей металл от агрессивных агентов. Установлено, что адсорбция ингибиторов на поверхности углеродистой стали подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Изменение значений свободной энергии указывает на то, что адсорбция носит химический характер. Формирование защитной пленки на поверхности металла исследовано с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

В работе [45] на основе хлопкового масла и диэтаноламина синтезированы новые поверхностно-активные вещества, структура которых подтверждена методом ИК-Фурье спектроскопии. Исследованы поверхностные и термодинамические свойства этих соединений. Коррозионное поведение синтезированных поверхностно-активных ингибиторов коррозии

оценивали с использованием потенциодинамических поляризационных кривых, методов линейной поляризации сопротивления скорости коррозии. Экспериментальные результаты показали, что эти ингибиторы очень хорошо снижают коррозию даже при низких концентрациях. Защитный эффект увеличивался с повышением концентрации ингибитора, достигая максимальных значений в диапазоне от 87,37 до 97,91 % при 100 ppm после 20-часового воздействия.

Таким образом, данные исследования демонстрируют научно обоснованную перспективность применения производных хлопкового и подсолнечного масел, а также водных экстрактов семян в качестве эффективных и экологичных ингибиторов коррозии. Их синергия с процессами повышения нефтеотдачи с использованием CO₂ обуславливает особую актуальность данного направления в контексте устойчивых технологий нефтегазовой отрасли. Такие добавки обеспечивают не только защиту от агрессивных компонентов среды (включая CO₂ и H₂S), но и способствуют снижению токсичности и повышению экологичности нефтегазовых технологий.

Заключение

В представленном обзоре литературы рассмотрены современные направления разработки функциональных добавок к буровым растворам на водной основе, направленные на повышение технологической, экологической и экономической эффективности бурения. Особое внимание уделено трем группам: наночастицам, поверхностно-активным веществам (ПАВ) и полимерам.

Наночастицы продемонстрировали высокую эффективность в снижении фильтрационных потерь, улучшении реологических характеристик и повышении устойчивости скважин, особенно в условиях сложной геологии и малопроницаемых пластов. Однако их применение требует точного подбора типа наночастиц, их концентрации и оценки термостабильности.

ПАВ, включая катионные, неионогенные и особенно биосурфактанты природного происхождения, играют определяющую роль в стабилизации эмульсий, снижении межфазного натяжения и ингибировании набухания глин. Несмотря на перспективность, ряд ПАВ подвержен термической деградации, а некоторые химические ПАВ – обладают высокой токсичностью, что ограничивает их применение в условиях высоких температур и экологических ограничений.

Быстро развивающееся направление связано с экологически безопасными добавками растительного происхождения – такими как порошок мандариновых корок, зола рисовой шелухи, семена базилика, экстракты трав. Эти биоразлагаемые материалы оказывают положительное влияние на фильтрационные и ингибирующие свойства буровых растворов и обладают низкой токсичностью, что делает их важным элементом устойчивых технологий.

В нефтяной промышленности используются различные типы ингибиторов, в том числе ингибиторы коррозии, ингибиторы трения, водоотдачи, ингибиторы набухания, ингибиторы пенообразования и др., которые в основном по химической природе относят к ПАВ и полимерным соединениям. Эффективность ингибирования может достигать 90 %. Один из основных механизмов ингибирования – адсорбция ингибитора на поверхности рабочего пространства (в случае ингибирования коррозии, трения) или стенок скважины (ингибиторы набухания глин). Дополнительно рассмотрены полимерные ингибиторы различной природы, обеспечивающие контроль над гидратацией и диспергированием глин, снижение коррозионной ак-

тивности среды, улучшение реологических характеристик и фильтрационной стабильности раствора. Перспективным направлением является синтез комбинированных композиций, сочетающих свойства ПАВ, водорастворимых полимеров и природных экстрактов для достижения синергетического эффекта.

Таким образом, использование функциональных добавок в буровых растворах на водной основе остаётся важным инструментом повышения эффективности бурения и устойчивости скважин. Вектор развития отрасли смещается в сторону экологически ориентированных решений, включающих природные биоразлагаемые компоненты и нанотехнологии. Дальнейшие исследования в этой области направлены на комплексную оценку эффективности добавок в реальных промысловых условиях, а также на стандартизацию подходов к их применению и безопасному внедрению в промышленные технологии.

Список литературы / References

- [1] Хавкин А. Я. Нанотехнологии в добыче нефти и газа. М., Нефть и газ, 2008. 171. [havkin A. Ya. Nanotechnology in Oil and Gas Production. Moscow: Neft i Gaz, 2008. 171 (In Russ.)]
- [2] Haider F., Surip N. Evaluation of Nanoparticles in Enhancing Drilling Fluid Properties. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2016. 7(10). 1489–1497.
- [3] Минаков А.В., Михиенкова Е.И., Неверов А.Л. и др. Экспериментальное исследование влияния добавки наночастиц на фильтрационные свойства микросуспензии. *Письма в ЖТФ* 2018. 44(12). 62–67. [Minakov A. V., Mikhienkova E. I., Neverov A. L., et al. Experimental study of the effect of nanoparticle addition on the filtration properties of microsuspension. *Letters to the Journal of Technical Physics* 2018. 44(12). 62–67. (In Russ.)]
- [4] Люгай Д.В., Шарафутдинов З.З. Управление поведением дисперсных систем в строительстве скважин с применением нанотехнологий. *Вести газовой науки* 2010. № 1(4). 270–281. [Lyugay D. V., Sharafutdinov Z. Z. Management of the behavior of dispersed systems in well construction using nanotechnology. *Gas Science Bulletin* 2010. No. 1(4). 270–281. (In Russ.)]
- [5] Хузина Л.Б., Петрова Л.В., Любимова С.В. Методы снижения сил трения при разработке месторождений горизонтальными скважинами. *Нефтегазовое дело* 2012. № 5. 62–70. [Khuzina L. B., Petrova L. V., Lyubimova S. V. Methods of Reducing Friction Forces in Horizontal Well Development. *Oil and Gas Business* 2012. No. 5. 62–70. (In Russ.)]
- [6] Минаков А.В., Михиенкова Е.И., Неверов А.Л. и др. Экспериментальное исследование добавки наночастиц на реологические свойства суспензии. *Письма в ЖТФ* 2018. 44(9). 3–11. [Minakov A. V., Mikhienkova E. I., Neverov A. L., et al. Experimental study of nanoparticle additives on the rheological properties of a suspension. *Letters to the Journal of Technical Physics* 2018. 44(9). 3–11. (In Russ.)]
- [7] William J.K.M., Ponmani S., Samuel R. et al. Effect of CuO and ZnO nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high pressure rheology of water-based drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 2014. V. 117. P. 15–27.
- [8] Kök M.V., Bal B. Effects of silica nanoparticles on the performance of water-based drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. V. 180. P. 605–614.
- [9] Al-Yasiri M. [et al]. Influence of silica nanoparticles on the functionality of water-based drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. V. 179. P. 504–512.

- [10] Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. The effect of the TiO_2 /polyacrylamide nanocomposite on water-based drilling fluid properties. *Powder Technol* 2015. V. 272. P. 113–119.
- [11] Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. М, Недра, 1984. 229. [Gorodnov, V.D. Physical and Chemical Methods of Preventing Complications in Drilling. Moscow: Nedra, 1984. 229 (In Russ.)]
- [12] Кязимов Э.А., Сулейманов А.Б. Исследование ингибирующих свойств буровых растворов с наночастицами меди. *SOCAR Proceedings* 2016. № 2. С. 11–15. [Kyazimov E. A., Suleymanov A. B. Study of the Inhibitory Properties of Drilling Muds with Copper Nanoparticles. *SOCAR Proceedings* 2016. No. 2. Pp. 11–15 (In Russ.)]
- [13] Yunita P., Irawan S., Kania D. Optimization of Water-based Drilling Fluid using Non-ionic and Anionic Surfactant Additives. *Procedia Engineering* 2016. № 148. P. 1184–1190.
- [14] Ahmad H. M., Iqbal T., Yasin S. Application of surfactants in the drilling fluids to mitigate the shale hydration and swelling. *Surfactants in Upstream E&P*. – Cham: Springer International Publishing, 2021. 41–72.
- [15] Ильясов С. Е., Попов С.Г., Оक्रमелидзе О.В. и др. Эмульсионные буровые растворы – тенденции развития технологии. *Территория Нефтегаз* 2011. № 11. С. 14–17. [Ilyasov S. E., Popov S. G., Okromelidze O. V., et al. Emulsion drilling fluids – trends in technology development. *Territory of Oil and Gas* 2011. No. 11. Pp. 14–17. (In Russ.)]
- [16] Ratkievicius L.A. [et al.]. Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid. *Applied Clay Science* 2017. № 135. P. 307–312.
- [17] Muhammed N.S., Olayiwola T, [et al.]. Insights into the application of surfactants and nanomaterials as shale inhibitors for water-based drilling fluids. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2021. № 92. 103987.
- [18] Ahmed H.M., Kamal M.S., Al-Harathi M. Polymeric and low molecular weight shale inhibitors: a review. *Fuel* 2019. V. 251. P. 187–217.
- [19] Ahmadi M.A., Shadizadeh S. R. Experimental investigation of a natural surfactant adsorption on shale-sandstone reservoir rocks: static and dynamic conditions. *Fuel* 2015. V. 159. P. 15–26.
- [20] Abdulelah H., Mahmood S. M., Al-Mutarreb A. Effect of anionic surfactant on wettability of shale and its implication on gas adsorption/desorption behavior. *Energy Fuels* 2018. 32. P. 1423–1432.
- [21] Тилеубаев С.О., Калилаев М.У., Абдикамалова А.Б. и др. Исследование ингибирующих характеристик полимерных буровых растворов. *Universum: технические науки* 2022. 5(98). 49–52. [Tileubaev S. O., Kalilaev M. U., Abdikamalova A. B., et al. Study of the Inhibitory Characteristics of Polymer Drilling Solutions. *Universum: Technical Sciences* 2022. 5(98). 49–52 (In Russ.)]
- [22] Овчинников В., Аксенова Н., Каменский Л. и др. Полимерные буровые растворы. Эволюция «из грязи в князи». *Бурение и нефть* 2014. 12. [Ovchinnikov V., Aksenova N., Kamensky L., et al. Polymer Drilling Solutions. Evolution from Dirt to Nobility. *Drilling and Oil* 2014. 12 (In Russ.)]
- [23] Ванюхова К.А., Куделина И.В. Буровые растворы. Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург, 2021. с. 199–202. [Vanyukhova K. A., Kudelina I. V. Drilling Solutions. Materials of the III All-Russian Scientific and Practical Conference “Regional Problems of Geology, Geography, Technosphere and Environmental Safety”. Orenburg, 2021, pp. 199–202 (In Russ.)]

[24] ГОСТ 33213–2014. Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе. М., Стандартинформ, 2016. 80 с. [GOST 33213–2014. Control of drilling mud parameters in field conditions. Water-based drilling muds. Moscow, Standartinform, 2016. 80 p. (In Russ.)]

[25] ГОСТ 33697–2015. Растворы буровые на углеводородной основе. Контроль параметров в промысловых условиях. М., Стандартинформ, 2016. 128 с. [GOST 33697–2015. Hydrocarbon-based drilling fluids. Parameter control in field conditions. Moscow, Standartinform, 2016. 128 p. (In Russ.)]

[26] Ismail A.R., Seong T.C., Buang N.A. [et al]. Improve performance of water-based drilling fluids using nanoparticles. The 5th Sriwijaya International Seminar on Energy-Environmental Science and Technology. Palembang, Indonesia, 2014. P. 43–47.

[27] Al-Hameedi A.T.T., Alkinani H.H., Dunn-Norman S. [et al]. Experimental investigation of environmentally friendly drilling fluid additives (Mandarin peels powder) to substitute the conventional chemicals used in water-based drilling fluid. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 2019. № 10(02). P. 1–11.

[28] Al-Hameedi A.T.T., Alkinani H.H., Dunn-Norman S. [et al]. Insights into the application of new eco-friendly drilling fluid additive to improve the fluid properties in water-based drilling fluid systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2019. № 183. 106424.

[29] Ismail A., Rashid H.M.A., Gholami R. [et al]. Characterization based machine learning modeling for the prediction of the rheological properties of water-based drilling mud: an experimental study on grass as an environmental friendly additive. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 2022. № 12. P. 1667–1695.

[30] Yalman E., Tolga Depci, Federer-Kovacs G. [et al]. A new eco-friendly and low cost additive in water-based drilling fluids. *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin* 2021. № 36(5). P. 1–12.

[31] Gao X., Zhang H.-Y., Chen A.-L. [et al]. Application of sustainable basil seed as an eco-friendly multifunctional additive for water-based drilling fluids. *Petroleum Science* 2021. № 18. P. 1163–1181.

[32] Gholami R., Elochukwu H., Fakhari N. [et al]. A review on borehole instability in active shale formations: interactions, mechanisms and inhibitors. *Earth Sci. Rev.* 2018. V. 177. P. 2–13.

[33] Saleh T.A. Advanced trends of shale inhibitors for enhanced properties of water-based drilling fluids. *Upstream Oil and Gas Technology* 2022. № 8. 100069.

[34] Кузьмин В.Н. Предотвращение гидратации и обвала глин. Экспозиция Нефть Газ. 2020. № 1(74). С. 20–23. [Kuzmin V.N. Prevention of clay hydration and collapse. Exposition Oil Gas. 2020. No. 1(74). Pp. 20–23 (In Russ.)]

[35] Уляшева Н.М. и др. Задачи управления адгезионными свойствами буровых растворов при углублении скважины в глинистых породах. *Нефтегазовое дело* 2014. № 6. С. 103–119. [Ulyasheva N.M. et al. Problems of controlling the adhesive properties of drilling fluids during well deepening in clay rocks. *Oil and Gas Business* 2014. No. 6. Pp. 103–119 (In Russ.)]

[36] Мирзаев Э.С. Современный подход к ингибированию скважин в процессе добычи нефти. *Экономика и социум* 2024. № 4(119). С. 798–801. [Mirzaev E.S. Modern Approach to Well Inhibition in the Oil Production Process. *Economics and Sociology* 2024. No. 4(119). Pp. 798–801 (In Russ.)]

[37] Атакулова Д.Д. Промышленное применение ингибиторов на основе аминонитрилов, определение их эффективности и технологических характеристик. *Экономика и социум* 2024. № 9(124). С. 446–449. [Atakulova D.D. Industrial application of aminonitrile-based inhibitors, determination of their effectiveness and technological characteristics. *Economics and Society* 2024. No. 9(124). Pp. 446–449 (In Russ.)]

[38] Дурна Б.А., Мамедова Н.А. Ингибиторы коррозии на основе хлопкового масла. *Вестник Башкирского государственного университета им. М. Акмуллы*. 2023. № 1(69). С. 13–18. [Durna B. A., Mamedova N. A. Corrosion Inhibitors Based on Cotton Oil. *Bulletin of the Bashkir State University named after M. Akmulla*. 2023. No. 1(69). Pp. 13–18. (In Russ.)]

[39] Surbhi J. Using Plant Extracts to Prevent Carbon Steel Corrosion. *Material Degradations* 2022. Vol. 9. № 2. P. 347–352.

[40] Mammadkhanova S.A. Comparative capacity of CO₂-corrosion inhibitors on the base of sunflower and cottonseed oils. *International Research Journal of Engineering and Technology* 2017. Vol. 4. № 4. P. 548–550.

[41] Ismayilov I.T., Khamiyeva G.A., Abdullayeva M.H. [et al.]. Surfactants based on the cottonseed oil as problem resolving reagents for ecological problems of oil industry. *European Science Review* 2019. № 2. P. 231–238.

[42] Bondarenko V.P., Golubev V.G., Zhantasov M.K. Investigation of anti-corrosion properties of environmentally safe additives to drilling solutions based on tar of cotton oil. *Chemistry Today* 2017. Vol. 35. № 6. P. 137–146.

[43] Hernandez I., Cumha J., Santana C. [et al.]. Application of an Aqueous Extract of Cotton Seed as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Media. *Material Research* 2021. Vol. 21. № 1. P. 1–9.

[44] Abbasov V.M., Hany A., Aliyeva L.I. [et al.]. Novel anionic surfactants based on cottonseed oil and their corrosion inhibition efficiency for carbon steel in CO₂ saturated solution. *PPOR* 2012. Vol. 13. № 2. P. 112–135.

[45] Hany A., Ismayilov I. T., Abbasov V.M. [et al.]. Preparation, Surface active properties, and Anticorrosion Application of some novel surfactants based on cottonseed oil and diethanolamine on carbon steel in CO₂ environments. *Journal of Advances in Chemistry* 2013. Vol. 1. № 1. P.5–17.